UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

# THÈSES

PRÉSENTÉES

# A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy

PAR

**M. Maxime THOUVENOT**

*Ingénieur-Chimiste*

*Licencié ès Sciences*

1re THÈSE : Contribution à l'étude de la polarisation rotatoire magnétique.

2e THÈSE : Propositions données par la Faculté.

*Présentées et soutenues publiquement le Lundi 20 Juin 1910 devant la Commission d'examen*

*Président* . . . . . M. GUNTZ

*Examinateurs* . . . M. MULLER. M. WAHL.

NANCY

IMPRIMERIE ALBERT BARBIER

4, QUAI CHOISEUL, 4

1910

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547216_0032

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

# THÈSES

PRÉSENTÉES

# A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy

PAR

**M. Maxime THOUVENOT**

*Ingénieur-Chimiste*

*Licencié ès Sciences*

---

**1re THÈSE : Contribution à l'étude de la polarisation rotatoire magnétique.**

**2e THÈSE : Propositions données par la Faculté.**

---

*Présentées et soutenues publiquement le Lundi 20 Juin 1910*
*devant la Commission d'examen*

---

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

*Président* . . . . . M. GUNTZ

*Examinateurs* . . . M. MULLER.
M. WAHL.

NANCY
IMPRIMERIE ALBERT BARBIER
4, QUAI CHOISEUL, 4

1910

UNIVERSITÉ DE NANCY

# FACULTÉ DES SCIENCES

**Doyen**

M. FLOQUET, ✻, I ◍.

**Doyen honoraire**

M. GRANDEAU, C ✻, I ◍, C ❁.

**Professeurs honoraires**

MM.

GRANDEAU, C ✻, I ◍, C ❁ ; FRIANT, ✻, I ◍ ; HALLER, O ✻, I ◍ ; BLONDLOT, O ✻, I ◍ ; CARTAN, ✻, I ◍ ; BLAISE, I ◍.

**Chargé de cours honoraire**

M. MILLOT, I ◍

**Professeurs**

| | | |
|---|---|---|
| MM. | LE MONNIER, ✻, I ◍, ❁ . . | *Botanique.* |
| | FLOQUET, ✻, I ◍ . . . . . | *Analyse.* |
| | THOULET, ✻, I ◍ . . . . . | *Minéralogie.* |
| | MOLK, ✻, I ◍ . . . . . | *Mécanique rationnelle.* |
| | CUÉNOT, I ◍, ❁ . . . . . | *Zoologie.* |
| | GUNTZ, ✻, I ◍. . . . . | *Chimie minérale.* |
| | VOGT, I ◍ . . . . . | *Mathématiques appliquées.* |
| | PETIT, ✻, I ◍, ❁ . . . . . | *Chimie agricole.* |
| | MULLER, I ◍. . . . . | *Chimie physique et électro-chimie.* |
| | NICKLÈS, ✻, I ◍. . . . . | *Géologie.* |
| | MINGUIN, I ◍, ❁. . . . . | *Chimie.* |
| | GUTTON, I ◍. . . . . | *Physique.* |
| | ROTHÉ, I ◍. . . . . | *Physique.* |

**Professeurs adjoints**

| | | |
|---|---|---|
| MM. | GAIN, I ◍. . . . . | *Botanique.* |
| | BOUIN, I ◍, ❁ . . . . . | *Zoologie appliquée.* |
| | GUYOT, I ◍. . . . . | *Chimie tinctoriale.* |

**Chargés de cours**

| | | |
|---|---|---|
| MM. | WAHL, A ◍. . . . . | *Chimie industrielle.* |
| | BOUTROUX. . . . . | *Calcul différentiel et intégral.* |
| | GRIGNARD, I ◍. . . . . | *Chimie organique.* |

**Maîtres de conférences**

| | | |
|---|---|---|
| MM. | MAUDUIT, I ◍ . . . . . | *Electrotechnique.* |
| | REBOUL. . . . . | *Physique.* |

**Chargé d'un cours supplémentaire**

| | | |
|---|---|---|
| M. | MARSAL, I ◍ . . . . . | *Météorologie.* |

**Secrétaire**

M. ROVEL, I ◍.

A MA MÈRE

A MES PARENTS ET AMIS

*Profonde affection.*

*A MON MAITRE*

MONSIEUR P.-Th. MULLER

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

*Respectueuse reconnaissance.*

# PREMIÈRE THÈSE

---

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE LA

# Polarisation rotatoire magnétique

---

# INTRODUCTION

Toute substance, placée dans un champ magnétique, jouit de la propriété de dévier la lumière polarisée, d'une quantité plus ou moins grande suivant son poids moléculaire et sa constitution.

Les travaux importants de Perkin surtout, et de Schœnrock ont élucidé cette question délicate, en montrant par l'étude d'un très grand nombre de composés l'influence de la constitution des corps sur ce phénomène.

Nous n'avons donc fait que continuer dans une faible mesure l'œuvre de ces auteurs, en limitant nos recherches à quelques questions particulièrement intéressantes au point de vue chimico-physique.

Ce travail se divise en deux parties :

Dans la première nous donnons la description d'un appareil de mesures qu'il nous a fallu mettre au point, différant sensiblement des modèles connus, ayant à son avantage plus de commodité avec autant de précision.

La seconde partie consacrée aux recherches expérimentales, se subdivise en quatre chapitres :

Le premier comprend la détermination des constantes de l'appareil.

Le deuxième a pour but d'étudier l'action réciproque de certains liquides à l'état de mélanges en proportions variables, afin de déceler l'influence des associations moléculaires sur la polarisation rotatoire magnétique.

Dans le troisième chapitre, nous recherchons au moyen de deux sels différents, l'action de divers dissolvants sur un même électrolyte.

Enfin dans le quatrième, nous montrons que l'étude de la polarisation rotatoire magnétique fournit une nouvelle méthode de diagnose des pseudoacides.

Ce travail a été exécuté au laboratoire de chimie physique de l'Institut chimique de l'Université de Nancy, sous la direction de M. P.-Th. Muller. Qu'il nous soit permis d'exprimer à notre maître notre profonde affection et notre vive reconnaissance pour les conseils et l'aide effective qu'il nous a prodigués.

# PREMIÈRE PARTIE

## APPAREIL, MODE OPÉRATOIRE CALCUL

Une salle a été aménagée spécialement pour l'étude de la polarisation rotatoire magnétique.

L'opérateur y trouve à sa disposition l'eau et le gaz distribués l'un et l'autre par plusieurs robinets, ainsi que des prises de courant pour l'éclairage.

Pour la production du champ, on peut à volonté emprunter l'énergie électrique au secteur de la ville ou à la batterie d'accumulateurs de l'Institut chimique. Enfin un rideau opaque placé devant la fenêtre permet de faire l'obscurité dans la salle au moment des lectures.

Notre appareil de mesures est un polarimètre de Laurent dans lequel on a intercalé entre le polariseur et l'analyseur, un solénoïde percé suivant son axe d'un tunnel cylindrique, et pouvant fournir un champ magnétique d'une grande intensité, que l'on peut maintenir constant ; enfin un dispositif de circulation d'eau

permet de régler la température du liquide à observer dans le tube polarimétrique.

Nous allons passer en revue les différentes parties de notre installation et faire voir quelles difficultés nous avons dû vaincre avant d'obtenir de notre appareil les premiers résultats pratiques.

### Appareil de mesures et bobine

Sur une forte table rectangulaire, et vers son centre, est placé un trépied à vis calantes sur lequel peut prendre un mouvement de rotation dans un plan horizontal un double bras en métal aux extrémités duquel se fixent au moyen d'écrous le polariseur et l'analyseur.

Un support en bois à quatre pieds est également posé sur la table et sert à maintenir la bobine dans une position telle que l'on puisse mettre sur une même ligne, l'axe de la bobine et celui des lunettes du polariseur et de l'analyseur.

On voit qu'au moyen de ce dispositif, le polariseur et l'analyseur sont fixés l'un par rapport à l'autre dans une position invariable, et qu'on peut cependant les faire pivoter autour de l'axe de leur support, de façon à dégager l'entrée du tunnel de la bobine qui, elle, est fixe; puis facilement retrouver la coïncidence des axes momentanément rompue.

Les appareils optiques, ainsi que leur support, ont été faits à Paris dans les ateliers de M. Jobin, et exécutés d'après les indications de notre maître M. Muller. Toute la partie métallique est en laiton; le fer a été soigneusement proscrit des environs immédiats de la bobine, de peur que son aimantation réma-

## LÉGENDE

A Analyseur.

P Polariseur.

B Bobine.

C Cheminée d'appel.

D Porte-appareil tournant, sur son pied à vis calantes.

E Prises du courant pour production du champ.

F Table à écran où se fait le réglage du courant

G Brûleur Jobin.

I Interrupteur et fil pour l'éclairage de la graduation

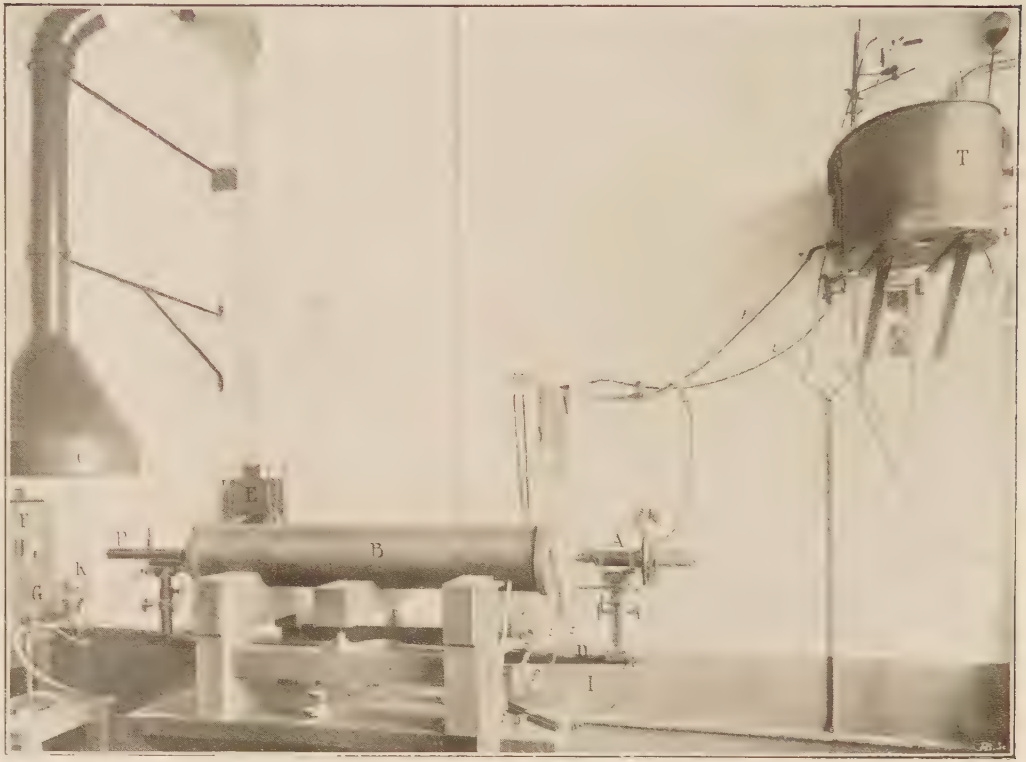
K Interrupteur double du courant de la bobine

T Thermostat et ses accessoires.

Tube de descente de l'eau.

Tube de retour.

Flacons porteurs des thermomètres.




APPAREIL DE MESURES

nente ne fasse varier l'intensité du champ, et trouble ainsi les expériences.

Le porte-appareil tournant, qui se trouve être une merveille de commodité, puisqu'il permet de réduire au minimum la distance forcément très grande qui sépare le polariseur de l'analyseur pour une bobine donnée sans en obstruer l'entrée, reposait directement sur la table par ses vis. Or il se faisait que l'appareil une fois réglé se déréglait très rapidement, à cause de l'enfoncement progressif des vis dans le bois. Nous avons paré à cet inconvénient en interposant des galets d'acier qui ont permis de conserver indéfiniment l'appareil avec son réglage primitif. La rotation de ce support permet d'introduire dans la bobine des tubes d'une longueur quelconque ; on retrouve avec la plus grande facilité la position du réglage.

L'appareil optique est un polarimètre de Laurent construit par M. Jobin. Toutes nos expériences sont faites par rapport à la raie D du sodium, la lumière étant produite par l'introduction dans la flamme d'un bec Bunsen de NaCl pur. Une lame de bichromate de potasse placée dans le polariseur, purifie la lumière, et ne laisse arriver que les rayons jaunes. Le polariseur est supporté par un pied universel fixé à l'extrémité d'un des bras du porte appareil ; on peut lui donner un angle $\varphi$ variable suivant la sensibilité de l'œil de l'observateur, et la limpidité du liquide considéré.

Nous verrons plus loin les conditions dans lesquelles on a exécuté les expériences.

L'analyseur repose également sur un pied universel fixé en regard du polariseur à l'autre extrémité du porte-appareil. Deux vis, dont l'une micrométrique

permettent de donner au limbe son mouvement de rotation. Nous devons dire que l'emploi de celle-ci a été condamné par les expériences préliminaires, qui nous ont prouvé que l'on obtenait de meilleurs résultats en faisant varier plus brusquement l'éclairement des plages. L'œil doit, en effet, opérer dans ce cas, non par visée, mais par appréciation, et la lecture est plus exacte en se servant jusqu'à la fin de la vis à grand déplacement, qui a en outre l'avantage de moins fatiguer la vue en diminuant la durée de la lecture.

Le limbe est divisé en 360 degrés et chaque degré en quatre parties de 15 minutes. Un vernier portant 30 divisions permet de lire la demi-minute. Disons en passant que Perkin arrivait lui aussi à lire le 1/120 de degré.

Il eut été plus commode d'avoir la sous-division du degré en centièmes, puisque nous sommes obligés pour le calcul de décimaliser nos lectures.

Les lectures se font au moyen de deux lunettes de Galilée séparées de 180°, recevant les rayons venant du vernier au moyen de prismes à réflexion totale. La graduation est éclairée par deux lumières portant des viroles de laiton. Comme les lectures se font dans l'obscurité nous avons assujetti dans ces viroles, au moyen de bouchons de liège, deux petites ampoules de lampes de poche de 2 volts, qui utilisent l'énergie de six éléments Leclanché disposés en série dans une boîte placée sous la table. Un interrupteur de sonnettes placé à portée de la main permet d'éclairer la graduation juste au moment voulu.

On peut, au moyen d'une vis de rappel, faire coïncider le zéro optique avec le zéro de la graduation. Mais ce zéro optique déterminé par une seule lecture, ne

peut pas être considéré comme certain. D'autre part, sans que nous ayons pu nous en expliquer la cause, le zéro peut varier, non seulement d'un jour à l'autre, mais d'une expérience à la suivante d'une quantité considérable. Il était donc nécessaire de rendre nos lectures indépendantes du zéro de l'appareil. Nous verrons plus loin par quel artifice nous avons obtenu ce résultat.

La bobine a été construite par la Compagnie Générale Electrique de Nancy. Le bâti en est tout en laiton; elle mesure un mètre de long entre les armatures sur un diamètre de $0^{m}20$, et pèse 200 kilos. Elle repose par ses extrémités sur le support en bois dont nous avons parlé plus haut.

Craignant que le poids de la bobine n'amène à la longue une flexion de l'armature en laiton, nous avons également soutenu la partie médiane par une troisième traverse, maintenue en place par deux vérins.

Les fils sont isolés de telle sorte que la bobine puisse supporter indéfiniment $10^{a}$ sans risque de fusion de l'isolant, et $15^{a}$ pendant 10 minutes. Nous avons fait nos expériences avec un courant de 10 ampères ; le voltage aux bornes de la bobine est, dans ces conditions de $134^{v}$ et après deux séries d'expériences il monte à $142^{v}$, et on sent à la main un échauffement notable de la bobine. La production du champ magnétique au moyen d'une bobine, a sur l'électro-aimant dont se servait Perkin, l'avantage d'une installation plus facile, et surtout l'obtention d'un champ magnétique d'une force plus grande pour un courant de même intensité.

L'énergie électrique a été empruntée tout d'abord au courant de la ville, mais ses variations étaient si

brusques et si nombreuses que nous ne pouvions pas les compenser au moyen de notre rhéostat. Nous avons donc dû utiliser la batterie de 45 éléments d'accumulateurs qui existait à l'Institut chimique au début de nos expériences, et qui nous donnait un courant de 6,5 ampères, que nous mesurions au moyen d'un bon ampèremètre shunté de Chauvin et Arnould.

Dans la suite la batterie a été augmentée de 70 éléments et disposée de manière qu'on puisse utiliser l'énergie d'un nombre d'éléments tel, qu'au début de chaque expérience l'ampèremètre marque 10 ampères, le rhéostat se trouvant vers le milieu de sa course.

Craignant des erreurs par le fait de l'ampèremètre nous avons commandé à Chauvin et Arnould un ampèremètre de précision à shunt magnétique, où l'on peut, au moyen d'une molette graduée corriger les différences de résistance du shunt dues aux variations de température. Il nous a été impossible de tarer l'appareil par dépôt électrolytique d'un métal, étant donnée la dimension énorme des électrodes qu'il nous aurait fallu employer. D'ailleurs peu nous importait la valeur absolue du courant, il nous suffisait de pouvoir le produire toujours identique. On verra plus loin comment nous avons pu nous rendre compte de l'excellence des ampèremètres employés.

L'ampèremètre à shunt magnétique porte 100 divisions, il a un shunt de 20 ampères ; donc pour un courant de 10ª, l'aiguille se trouve à la division 50, c'est-à-dire dans la partie où les espaces entre les divisions sont les plus grands, ce qui diminue les chances d'erreur. L'appareil est fixé horizontalement et à demeure sur une table placée dans un coin de la cabine, et éclairé par une lampe électrique dont les

rayons qui pourraient incommoder la personne faisant la lecture polarimétrique, sont arrêtés par un écran.

Perkin se servait aussi d'une batterie d'accumulateurs et mesurait son courant au moyen d'un galvanomètre sensible. Quant à Schœnrock il disposait sur son circuit un voltamètre, qui déposait un certain poids d'argent pendant le temps connu que duraient ses lectures. Il calculait ainsi le courant moyen avec lequel il avait travaillé.

Un rhéostat à axe vertical se trouve à la portée de la main de la personne assise devant l'ampèremètre, ainsi qu'un interrupteur double avec lequel on peut faire passer à volonté, dans la bobine seulement, le courant dans l'un ou l'autre sens, et dont nous verrons l'utilité à propos des lectures.

Pour un courant donné, l'intensité du flux magnétique varie d'un bout à l'autre de la bobine, diminuant du centre vers les extrémités. Avec le tube de $0^m,20$, placé au moyen d'une règle invariablement dans la même position, nous allons calculer l'intensité moyenne du champ magnétique sur cet espace de 20 cm. Avec un courant de 6,5 ampères, nous avons

$$\text{Rotation corrigée de l'eau} = 3°,127.$$

D'après Rodger et Watson (1) la constate de Verdet est :

$$\gamma = 0{,}01308 \text{ à } 25°.$$

Donc on a :

$$3{,}127 \times 60 = 0{,}01308 \times 20 \times H$$

$$H = 717 \text{ gauss.}$$

Faisant le même calcul pour 10 ampères on a :

$$\text{Angle lu corrigé} = 4°,815$$

(1) Rodger et Watson. — *Zeit. Physik Ch.* 1896, t. XIX, p. 361.

$$4.815 \times 60 = 0{,}01836 \times H \times 20$$

$$H = 1104 \text{ gauss.}$$

La mesure à 6-5 a été faite avec l'ampèremètre ordinaire, tandis que pour l'autre, nous nous sommes servi de l'ampèremètre à shunt magnétique. Nous pouvons donc contrôler l'un par l'autre nos deux appareils. Pendant des 717 gauss fournis par 6,5 ampères, nous calculons pour 10 ampères :

$$H \text{ calculé} = \frac{717 \times 10}{6{,}5} = 1103 \text{ gauss.}$$

Cette concordance entre les résultats fournis par les deux essais nous prouve l'exactitude des appareils électriques, et des nombres trouvés pour la pulsation absolue de l'eau, qui entreront dans tous nos calculs ultérieurs.

## Tubes et température

L'appareil a été livré avec un tube de 6 m. 30, deux tubes de 3 m. 20, et un tube de 6 m. 10, construits aussi par M. Jobin.

Ils sont établis de telle sorte que, placés dans le tunnel de la boîtine, leur axe coïncide avec le sien. Le tube porte-solution est un cylindre en laiton dont de 0m,06 de diamètre qui se trouve au moyen d'appendices de verres assujettis par des bouclions à baïonnette. Il est entouré d'une double enveloppe en laiton portant deux ajutages pour l'entrée et la sortie de l'eau que l'on y fait circuler pour maintenir sa température constante.

Les essais préliminaires nous ont obligé à reconnaître que l'emploi du tube de 3m,20 ne pouvait absolument tout était faible la lumière qui parve-

nait à le traverser. D'autre part, si le tube de 0m10 donnait plus de sûreté dans l'égalisation des plages, l'erreur relative sur les lectures devenait trop grande. C'est pourquoi toutes nos expériences ont été faites avec les tubes de 0m20. Ceux-ci souvent employés ont été perdu leur dorure, suffisant pour n'avoir à craindre l'attaque d'aucun corps. Les avons-nous fait recouvrir intérieurement d'une gaine de platine par la maison Quennessen, de Belmont, Legendre et Cie à Paris.

Les opercules en verre assez épais donnent une déviation magnétique appréciable de la lumière polarisée, qui vient augmenter les lectures faites pour les liquides. Nous avons donc dû déterminer la rotation des opercules, pour pouvoir la retrancher.

La température a une influence minime et même négligeable pour 1 ou 2°, sur la rotation magnétique spécifique (1).

Cependant il était préférable d'opérer à une température déterminée, surtout parce que le tube s'échauffant par son contact avec la bobine, pendant l'expérience, les stries formées dans le liquide auraient rendu toute lecture impossible, ce qui a nécessité le dispositif suivant :

Un thermostat à température constante dont le fonctionnement a déjà été décrit (2), est placé sur des consoles fixées au mur à une assez grande hauteur. A sa partie inférieure un robinet mis en communication par un tube de caoutchouc avec le tube polarimétrique, y laisse descendre l'eau, qui est ensuite remontée dans

(1) De la Rive. — *Ann. Ch. Ph.* 22,31, 1871 ; *Chem. Soc.*, 1888, p. 508, 1892, p. 292-309.

(2) *Journ. de chim. phys.*, 1904, t. II, p. 475.

le thermostat en introduisant de l'air au moyen d'une trompe soufflante dans le tube de retour.

Pour avoir à très peu de choses près la température dans le tube polarimétrique, on intercale sur le circuit parcouru par l'eau, et à égale distance des ajutages deux flacons à trois tubulures portant un thermomètre au 1/10e qui plonge dans l'eau qui circule. L'eau se refroidissant progressivement pendant son voyage, on conçoit que la température du tube polarimétrique est très sensiblement la moyenne entre les températures lues sur les deux thermomètres. Un tâtonnement rapide indique la température à maintenir dans le thermostat pour avoir, à 2 ou 3 dixièmes de degré près, 25° dans le tube polarimétrique.

### Source lumineuse. — Vue

Toutes nos lectures ont été faites par rapport à la raie D du sodium.

Perkin obtenait une lumière probablement très intense en introduisant par un dispositif assez compliqué de la vapeur de sodium dans la flamme d'un bec à hydrogène. Cette lumière en somme assez coûteuse n'était pas sans inconvénients, aussi avons-nous cherché à nous en passer.

Après avoir essayé divers systèmes, parmi lesquels nous citerons l'appareil de Beckmann, qui consiste à envoyer dans la flamme d'un chalumeau de l'eau salée pulvérisée, ainsi qu'un dispositif permettant de suspendre un petit creuset en iridium dans la flamme d'un fort chalumeau, nous avons fini par adopter le brûleur que M. Jobin avait joint à son appareil.

Tout d'abord nous avions essayé ce bec en l'alimen-

tant avec du NaCl anhydre provenant de réactions organiques, puis avec du sel ordinaire fondu. Dans ces conditions la lumière produite ne nous satisfit pas, et ce n'est qu'après nos essais infructueux avec les autres systèmes que l'idée nous vint de nous servir de NaCl pur et fondu. Ainsi nous avons obtenu une flamme très satisfaisante que nous avons utilisée pendant toute la durée de notre travail.

Le brûleur de M. Jobin se compose tout simplement de deux becs Bunsen accolés de telle sorte que les deux flammes se trouvent l'une derrière l'autre par rapport au polariseur. Un capuchon échancré dans la partie la plus lumineuse de la flamme, maintient sa température aussi élevée que possible, enfin un pied à vis permet de l'élever ou de l'abaisser à volonté. Le sel est maintenu dans les flammes au moyen de deux petites nacelles en toile de platine soutenues par des fils de même métal. Comme dans l'installation de Perkin, une hotte est placée au-dessus du brûleur, et le courant d'air emmène au dehors les vapeurs acides qui pourraient attaquer les appareils.

Malgré le bon fonctionnement du bec Jobin, la lumière a été pour nous une cause d'ennuis fréquents. Souvent une goutte de NaCl en fusion se détachait d'une nacelle et bouchait le trou d'arrivée du gaz, ce qui nécessitait un démontage du brûleur, suivi du lavage de la partie bouchée ; ceci se produisait quand on introduisait trop de NaCl à la fois dans les nacelles. De plus la Compagnie du gaz de Nancy distribuait son gaz à une pression variant de 3 à 6 centimètres d'eau ; or notre brûleur qui fonctionnait fort bien avec les grandes pressions, refusait de brûler quand la pression diminuait par trop ; souvent nous avons dû

renoncer à faire les lectures pour une expérience qui se trouvait ainsi perdue.

La vue de la personne chargée des lectures est un facteur très important. On sait que dans les mesures au polarimètre l'œil doit agir, non par visée, mais comme appréciateur entre l'éclairement de deux plages accolées. Il faut, pour faire les lectures, une bonne vue et une grande habitude, et encore les lectures sont-elles d'une précision fort variable ; parfois les six nombres lus diffèrent à peine de 1, alors que dans d'autres ces l'écart maximum est de 6 ou 8, et ceci est absolument indépendant de l'attention de l'observateur.

Nous avons remarqué qu'il est préférable d'opérer vite sans chercher à trop regarder les plages, ce qui fatigue l'œil et nuit à la précision. Nous verrons à propos des lectures jusqu'où va la sensibilité de l'appareil.

## Réglage de l'appareil

Aux deux extrémités de la règle à axe de rotation on fixe l'analyseur et le polariseur, qui, on le sait sont montés sur un pied universel.

Sur l'analyseur, on remplace dans la lunette de visée l'oculaire ordinaire par un oculaire à fils de réticule, pour en faire une lunette pointée à l'infini, qui, en place déterminera la direction de l'analyseur. Dans la boîte, on dispose une lunette pointée à l'infini avec fils de réticule, et dans la même position que les tubes d'observation, ceci en l'introduisant dans un tube polarimétrique creux, destiné à cet usage. Cette lunette définit la direction de l'axe des tubes d'observation en place. On pointe alors avec l'analyseur la lunette auxiliaire ci-dessus en agissant sur les organes d'calage.

lation du pied universel de l'analyseur, et sur les vis calantes du trépied du porte-appareil, pour faire coïncider ces deux directions : la bobine et l'analyseur sont alors parallèles.

On met ensuite la lunette auxiliaire dans le polariseur ; on la pointe avec l'analyseur en agissant sur les organes du polariseur pour faire coïncider ces directions : les axes du polariseur, de l'analyseur et de la bobine sont parallèles.

Les trois axes ont maintenant la même direction, mais ne coïncident pas encore. On dispose 1° dans l'analyseur et le polariseur d'une part, deux calibres à pointes ; 2° dans le tube de la bobine, de chaque côté deux bonnettes à centre. On utilise le déplacement parallèle en hauteur et latéral des pieds universels pour amener les centres en coïncidence.

Les trois axes sont maintenant parallèles et sont dans le prolongement l'un de l'autre.

L'appareil est complètement réglé ; en effet un tube d'essais placé dans la bobine est entièrement en faisceau lumineux bien axé.

Pour viser la hauteur de la bobine, on a mis à hauteur choisie de fonctionnement (hors de la lunette de tête) et on la regarde à travers le tube de 0 m. 50.

On détermine ensuite le zéro de l'appareil. Pour cela il suffit d'introduire un tube plein dans la bobine, un tube d'essais vide ou rempli d'un liquide ne devant pas la lumière polarisée, et d'amener à l'aide des vis calantes faire passer le courant. Une vis de rappel permet alors de faire coïncider le zéro avec celui-ci avec le zéro de la graduation.

Quel que soit le tube avec lequel l'appareil a été réglé, il restait impossible de l'obtenir

comme définitif : nos rotations absolues proviennent de la moyenne de six lectures faites sur le même liquide ; il faudrait donc logiquement déterminer aussi le zéro par la moyenne de plusieurs expériences. De plus on sait que nous avons constaté après réglage soigneux de l'appareil, un déplacement fréquent du zéro, ce qui nous aurait obligé à déterminer pour chaque série d'expériences le zéro correspondant. L'interrupteur double placé sur le circuit à portée de la main de la personne qui règle le courant d'après les indications de l'ampèremètre, permet de faire circuler à volonté le courant dans la bobine seule dans les deux sens ; la rotation de la lumière polarisée se fait ainsi alternativement à droite et à gauche. Nous faisons six lectures pour chacune des déviations. On voit que la différence entre la moyenne des lectures à droite, et la moyenne des lectures à gauche nous donne la double rotation due au corps observé. Ce moyen nous permet donc d'éviter la détermination directe du zéro. De plus, les lectures étant faites alternativement à droite et à gauche notre résultat n'est aucunement faussé par un déplacement assez fréquent du zéro, pendant l'expérience.

### Détermination des densités

Les densités des liquides étudiés ont été déterminées avec le plus grand soin au moyen d'un pycnomètre à deux branches de 10 centimètres cubes environ.

Les densités que nous indiquons représentent la densité à 25° des liquides correspondants, rapportée à l'eau à 4°, en tenant compte de la poussée de l'air sur le pycnomètre et sur le poids. (1)

(1) La pesée (à l'aide d'une tare et de poids marqués $p$) d'un pycnomètre d'abord vide, puis plein peut se formuler ainsi :

### Mode opératoire général

On commence par mettre l'eau du thermostat en circulation ; quand les thermomètres indiquent une température voisine de 25°, on introduit dans le tube polarimétrique le liquide ou la solution à observer qui a été préalablement dosée ou titrée s'il y a lieu, et dont on a pris la densité. On dispose ensuite le tube à sa place dans la bobine au moyen d'une règle, et on attend que la température ait atteint son équilibre.

On allume alors le brûleur à NaCl, on fait l'obscurité dans la salle, l'observateur et la personne qui règle le courant se mettent à leur poste. On fait 12 lectures en intervertissant chaque fois le sens du courant, qui reste constant, ce qui nous donne six lectures pour la déviation à droite, et six pour la gauche. L'opération est finie, il n'y a plus qu'à calculer.

Faisant la moyenne des deux séries de lectures, retranchant les nombres obtenus, on obtient la double déviation électromagnétique de la solution observée, augmentée de la double déviation des opercules de verre, pour la même intensité du champ. Nous retranchons cette quantité connue, nous prenons la moitié du

---

Tare = air + pycnom. — poussée pycnom. + $p$ — poussée de $p$
= liq. + pycnom. — poussée pycnom. + $p'$ — poussée de $p'$
D'où : liq. = $(p - p')$ + air − poussée de $(p - p')$.

Le poids d'un centimètre cube d'air est de 0 gr. 0012, et la poussée pour 1 gramme de laiton de 0,00014 ; pour 1 gramme de platine de 0 gr. 00006.

Le volume du pycnomètre étant exactement connu à 20° ou 25° (la densité de l'eau pour ces températures étant prise dans les tables de Landolt) il suffit de diviser le poids du liquide pris à la même température, par le volume du pycnomètre. Celui-ci est repris de temps en temps. Nous n'avons d'ailleurs pas remarqué de variation avec le temps.

nombre obtenu, dont nous décimalisons les minutes et nous avons la rotation absolue fournie par la couche du liquide observée, dans notre champ constant.

Nous allons voir comment on passe de la rotation absolue aux rotations spécifiques et moléculaires.

## Calcul des rotations spécifiques et moléculaires

Par définition, la rotation spécifique d'un corps que nous observons à l'état pur, nous est donnée par :

$$S = \frac{\alpha_t}{\alpha^{\circ}_4 \; d_t}$$

Partant de cette rotation spécifique, on trouve sa rotation moléculaire en la multipliant par le rapport de son poids moléculaire, à celui de l'eau :

$$m_t = \frac{\alpha_t \; W}{\alpha^{\circ}_4 \; d_t \; W_o} \quad (1)$$

Dans ce calcul nous représentons par :

$\alpha_t$ la rotation obtenue quand la lumière homogène (D) traverse une substance chimique d'épaisseur $l$, à la température $t$, dans un champ magnétique d'intensité H.

$\alpha^{\circ}_4$ la rotation de l'eau à 4°, dans les mêmes conditions.

$d_t$ la densité de la substance rapportée à 4°.

W le poids moléculaire de la substance.

$W_o$ le poids moléculaire de l'eau.

$m_t$ la rotation moléculaire de la substance.

Le calcul de la rotation moléculaire d'un corps étudié

(1) Dans la pratique du calcul, au lieu du $\alpha^{\circ}_4$, nous avons pris $\alpha_{25}$, c'est-à-dire la déviation fournie par l'eau à 25°. L'erreur qui s'en suit est parfaitement négligeable par rapport à celles provenant de l'œil.

en solution dans un milieu approprié est un peu plus complexe, et nous allons montrer comment l'on arrive à la formule employée dans ce cas :

$$m_1 = \frac{W}{e_1}\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_1^0 \, W^0} - \frac{m'_1 e'}{W'}\right)$$

où les lettres représentent :

$\alpha_1$ même désignation que pour les liquides purs

$\alpha_1^0$ la rotation de l'eau à 4°.

$d_1$ la densité de la solution rapportée à l'eau à 4°

$p$ le nombre de grammes de substance dissoute dans 100 gr. de solution.

$e_1 = \frac{p\,d_1}{100}$ nombre de grammes de substance dissoute dans un centimètre cube de solution.

$e' = d_1 - e_1$ nombre de grammes de solvant dans un centimètre cube de solution.

$W^0 = 18.016$, poids moléculaire de l'eau.

$W$ poids moléculaire de la substance.

$W'$ poids moléculaire du dissolvant.

$m_1$ rotation moléculaire de la substance.

Pour l'établissement de la formule, désignons par

$\alpha_1$ la rotation inconnue que produirait le corps en solution s'il était pur, isolé, et maintenu à l'état liquide sans association ni dissociation.

$d_1$ la densité inconnue de ce corps dans l'état ci-dessus.

$e_1$ la quantité connue de corps dissous par centimètre cube.

$\alpha_b$ la rotation absolue du dissolvant.

$d_b$ la densité du dissolvant.

$e'$ la quantité de dissolvant par centimètre cube, calculée par la relation $e' + e_1 = d_{\text{solution}}$

$\alpha_o$ la rotation absolue de l'eau.

$d_o$ sa densité.

W°, W', W comme plus haut.

$s_o$, $s_b$, $s_x$ les rotations spécifiques de l'eau, du solvant, du corps dissous.

$m_x$, $m_b$, les rotations moléculaires du corps dissous et du dissolvant.

D'après la loi additive de Verdet, nous écrivons :

$$\alpha \text{ (angle lu)} = \frac{\alpha_b \, e'_t}{d_b} + \frac{\alpha_x \, e_t}{d_x} \qquad (1)$$

Convenons de poser :

$$\frac{\alpha_o}{d_o} = S_o$$

$$S_b = \frac{\left(\frac{\alpha_b}{d_b}\right)}{\left(\frac{\alpha_o}{d_o}\right)} = \frac{\left(\frac{\alpha_b}{d_b}\right)}{S_o} \qquad (2)$$

$$S_x = \frac{\left(\frac{\alpha_x}{d_x}\right)}{\left(\frac{\alpha_o}{d_o}\right)} = \frac{\left(\frac{\alpha_x}{d_x}\right)}{S_o} \qquad (3)$$

Portant $\left(\frac{\alpha_b}{d_b}\right)$ de la relation (2), et $\left(\frac{\alpha_x}{d_x}\right)$ de la relation (3) dans l'équation (1), celle-ci devient :

$$\alpha = S_b \, S_o \, e'_t + S_x \, S_o \, e_t$$

d'où

$$S_x = \frac{\alpha - S_b \, S_o \, e'_t}{S_o \, e_t}$$

qui nous donne un nombre abstrait représentant la rotation spécifique du corps dissous.

La rotation moléculaire sera par définition :

$$m_x = \frac{S_x \times W}{W^o} = \frac{W}{W^o}\left(\frac{\alpha}{S_o\, e_t} - \frac{S_b\, S_o\, e'_t}{S_o\, e_t}\right)$$

Or, $S_o = \alpha_o$, puisque nous sommes convenu de rapporter à l'eau à 4°, donc :

$$m_x = \frac{W}{e_t}\left(\frac{\alpha}{\alpha_o\, W^o} - \frac{S_b\, e'_t}{W^o}\right)$$

Or, $S_b$, rotation spécifique se remplace par

$$S_b = \frac{m_b \times W^o}{W'}$$

$$m_x = \frac{W}{e_t}\left(\frac{\alpha}{\alpha_o\, W^o} - \frac{m_b\, e'_t}{W'}\right)$$

formule identique à celle énoncée précédemment.

Nous avons calculé dans le cas le plus général, où le dissolvant est un liquide autre que l'eau ; dans ce cas particulier la formule devient :

$$m_x = \frac{W}{e_t}\left(\frac{\alpha}{\alpha_o\, W^o} - \frac{1 \times e'_t}{W^o}\right)$$

### Sensibilité de l'appareil

Nous allons développer deux doubles expériences, l'une sur un liquide pur, l'autre sur un mélange, qui feront mieux comprendre encore notre mode opératoire et sur lesquelles on pourra se rendre compte de l'approximation de nos résultats.

*Détermination de la rotation moléculaire de l'acétone pure.* — Nous citerons deux déterminations faites sur ce composé, l'une avant, l'autre après redistillation :

| Acétone non redistillée | Acétone redistillée |
|---|---|
| Densité | Densité |
| $d_4^{25} = 0{,}7856$ | $d_4^{25} = 0{,}7856$ |

| | Rotation à droite | à gauche | Rotat. à droite | à gauche |
|---|---|---|---|---|
| Lectures | 4°17'5 | 355°40' | 4°14'5 | 355°42' |
| | 17 | 44,5 | 13,5 | 39 |
| | 18 | 41,5 | 14 | 38 |
| | 17,5 | 43 | 15 | 36,5 |
| | 17,5 | 43 | 14,5 | 39,5 |
| | 17,5 | 41 | 14,5 | 42 |
| Moyennes : | 4°17'5 | 355°42'2 | 4°14'3 | 355°39'6 |
| Rotation absolue = | 4,295 | | = 4,289 | |
| | $m_{25} = 3,473$ | | $m_{25} = 3,468$ (1). | |

*Détermination de la rotation moléculaire du* $C^2 H^5 OH$, *au sein d'un mélange d'eau et d'alcool.*

Le dosage du mélange exécuté comme il sera décrit ultérieurement nous donne :

$$C^2 H^5 OH \ \% = 20.43.$$

D'autre part nous prenons la densité :

$$d_4^{25} = 0,9659.$$

Puis nous faisons les deux séries de lectures suivantes :

| Rot. à droite | à gauche | Rot. à droite | à gauche |
|---|---|---|---|
| 4°60' | 355°10' | 5°14' | 355°19' |
| 62,5 | 8 | 14,5 | 15 |
| 64 | 10 | 11,5 | 20 |
| 60 | 7 | 14,5 | 16 |
| 64 | 8 | 15 | 16 |
| 63 | 7 | 13 | 21 |
| Moyennes : 4°62'2 | 355°8'3 | 5°13'7 | 355°17'8 |
| 4°949 | | 4°966 | |

(1) La différence entre les $m_{25}$ de l'acétone avant et après redistillation ne peuvent être attribuées à des impuretés, éliminées par cette opération, puisque le $d_4^{25}$ ne varie pas.

$m_{25}$ moyen = 2,796

Ces deux expériences choisies parmi celles qui nous offrent entre leurs deux séries de lectures, les différences couramment obtenues, ainsi que les déterminations de la rotation de l'eau qui sont citées quelques pages plus loin, font voir qu'il nous est permis d'admettre pour nos lectures une erreur relative possible d'environ 1/200, à la condition que la rotation brute soit supérieure à 3 degrés. Aussi avons-nous pris soin de répéter plus souvent les lectures sur les déviations de faible importance, comme c'est le cas pour les opercules.

### Produits employés

Nous avons employé dans le cours de ce travail des produits fournis pour la plupart par la maison Kahlbaum et dont nous avons chaque fois vérifié la pureté ainsi qu'il sera indiqué à propos de chacun des corps dont nous aurons à parler. Un assez grand nombre de ces produits, dont la densité ou quelque autre propriété physique n'était pas en accord parfait avec les nombres cités par les auteurs, ont été purifiés par des moyens appropriés. Cependant nous devons dire que presque toujours, après purification le corps nous donnait les mêmes constantes qu'avant, ce qui prouve que cette opération était souvent inutile.

# DEUXIÈME PARTIE

## CHAPITRE PREMIER

## DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE L'APPAREIL

Perkin nous apprend (1) qu'il avait à faire une correction assez importante due à l'action des lignes de force magnétiques extérieures à son champ utile, sur le verre de son appareil optique : son zéro une fois déterminé sans courant, lorsqu'il faisait passer celui-ci, il obtenait une rotation appréciable, dans le sens opposé à celle qui est fournie par l'eau.

Il devait donc ajouter aux nombres lus pour l'eau et les corps déviant la lumière polarisée dans le même sens, la valeur de cette correction ; et la retrancher dans les autres cas.

Comme on le sait notre champ magnétique diffère

(1) Chem. Soc. Trans, 1884, t. XLV, p. 435.

notablement de celui de Perkin, tant par son intensité, que par sa disposition, d'autre part la correction que nous venons de signaler est infiniment moins importante lorsqu'on se sert d'un polarimètre de Laurent. (Observé par Perkin).

Cependant nous avons fait de nombreuses expériences pour nous rendre exactement compte de ce fait. Dans bien des cas les lectures opérées alternativement avec inversion du courant, nous donnent une moyenne égale, ce qui nous indique une déviation nulle. Citons un exemple de lectures faites le même jour et choisies parmi celles qui nous donnent les déviations les plus importantes :

| | Avec courant de 10ª | | | | Sans courant | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1re série | | 2e série | | 3e série | |
| | Rot. droite R | gauche | Droite | Gauche | Droite | Gauche |
| | 0°7′5 | 0°4′ | 0°10′ | 0°5′5 | 0°10′ | 0°10′ |
| | 5 | 4 | 10 | 8 | 7′5 | 8′5 |
| | 4 | 10 | 10 | 10′5 | 10 | 10 |
| | 8 | 9 | 8 | 9 | 12 | 9 |
| | 9 | 3′5 | 11 | 11 | 6 | 5 |
| | 9 | 7 | 10 | 9′5 | 10 | 9 |
| | 10 | 8′5 | | | | |
| Moyennes : | 0°8′ | 0°6′7 | 0°9′9 | 0°8′9 | 0°9′5 | 0°8′6 |

Rotation double = 0′8. Rot. double = 1′. Diff. 0′9.

La troisième série faite exactement dans les mêmes conditions que les deux autres, à ceci près qu'il ne passait aucun courant dans la bobine, nous donne entre ses deux moyennes qui devraient être exactement les mêmes une différence de 0′9, quantité du même ordre, que les nombres qui représentent les doubles rotations trouvées dans les deux premiers cas.

Il nous est donc impossible de nous prononcer en ce

qui concerne l'influence du champ sur le verre des appareils, signalée par Perkin, puisque les différences trouvées sont de l'ordre des erreurs expérimentales. Il n'y a pas lieu de tenir compte dans les calculs d'une quantité si petite et si incertaine.

**Détermination de la rotation due aux opercules**

La fermeture des tubes polarimétriques s'opère au moyen de deux lames de verre, maintenues au contact des orifices par la pression des ressorts placés dans deux bouchons évidés, assujettis par un double système à bayonnette.

Comme nous l'avons déjà dit les opercules sont en verre assez épais ; il fallait tout d'abord se rendre compte de leur rotation propre, que nous avons déterminée par trois expériences du début qui seront seules citées, et dont la moyenne n'a pas été influencée par les nombreux essais ultérieurs.

Cette déviation est du même sens que celle de l'eau ; les mêmes opercules nous ont servi pour toutes nos déterminations, avec le même tube de 0 m. 20 et un courant constant de 10 ampères, les nombres sont les suivants :

| | |
|---|---|
| | 0,221 |
| | 0,215 |
| | 0,219 |
| Moyenne : | 0,218 |

A titre de vérification, citons la rotation des opercules pour $6^a,5$ trouvée avec l'ampèremètre primitif, qui est de 0,141. Rapportant à 10 ampères nous avons:

$$\text{Rotation calculée pour } 10^a = \frac{0{,}141 \times 10}{6{,}5} = 0{,}217,$$

nombre qui nous prouve la grande précision des appareils éléctriques, et une excellente concordance entre les lectures.

**Rotation de l'eau**

Comme on peut s'en rendre compte par l'observation des formules conduisant à la rotation moléculaire des corps, liquides ou dissous, on rapporte toujours le nombre lu pour le composé observé, à l'eau dans les mêmes conditions d'épaisseur et de température. Il nous fallait donc déterminer avec soin la rotation absolue de l'eau dans le tube de 20 centimètres seul employé, placé à un endroit déterminé du champ fourni par un courant de 10 ampères.

Les expériences suivantes ont été faites de temps en temps échelonnées sur toute une année.

| Temp. du tube | Temp. du shunt | Lectures |
|---|---|---|
| 25°2 | 15° | 5°025 |
| 25,2 | 16 | 5,018 |
| 25,1 | 20 | 5,034 |
| 24,7 | 26 | 5,050 |
| 25,5 | 22 | 5,042 |
| 25,0 | 25 | 5,025 |
| 25,0 | 22 | 5,047 |
| | Moyenne : | 5,033 |

Nombre corrigé des opercules = 5,033 – 0,218 = **4,815.**

D'autres expériences exécutées dans le courant de l'année suivante n'ont pas modifié cette moyenne.

Avec le champ fourni par 6,5 ampères mesurés avec l'ampèremètre primitif, nous trouvons pour l'eau une rotation brute de 3°272 (moyenne des 4 expériences) et comme rotation corrigée :

$$3{,}272 - 0{,}141 = 3{,}131.$$

Rapportant par le calcul cette rotation à 10 ampères, on a :

$$\text{Rot. calc. pour l'eau (10 ampères)} = \frac{3{,}131 \times 10}{6{,}5} = 4{,}817.$$

Cette concordance des résultats obtenus avec les deux intensités du champ nous a fait accepter sans arrière pensée quelques résultats trouvés au début de notre travail, avec l'installation primitive.

CHAPITRE II

## COMPARAISON

## de la rotation moléculaire prise sur les liquides purs, avec la rotation trouvée pour les mêmes corps à l'état de mélanges.

---

Notre installation ayant été faite dans le but d'étudier surtout des solutions, il nous a semblé nécessaire d'observer d'abord des mélanges de liquides en proportions variables, afin de nous rendre compte des concentrations à employer, pour avoir des résultats aussi certains que possible. Nous allons passer en revue divers mélanges et en déduire la conclusion qui s'impose.

### Alcool méthylique et eau

Disons une fois pour toutes que l'eau employée, tant pour déterminer sa rotation propre, que pour effectuer les mélanges ou solutions étudiées au cours de ce travail, est de l'eau distillée à l'Institut chimique, que

des essais appropriés ont prouvée exempte de traces d'acide chlorhydrique et de $Ca(OH)^2$.

Nous avons utilisé de l'alcool de méthylique de Merck, exempt d'acétone, que nous avons fait séjourner sur $SO^4$ Cu anhydre, et redistillé. Trois échantillons différents ont été ainsi traités au cours de notre travail, et utilisés pour diverses expériences :

| | $d_4^{25}$ | Rot. brute | Rot. corrig. | $m_{25}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1er échantillon : | 0°78795 | 3°640 | 3°422 | 1°604 |
| 2e — | 0,7890 | 3,655 | 3,437 | 1,609 |
| 3e — | 0,7903 | 3,650 | 3,432 | 1,604 |
| Moyennes : | 0,7891 | 3,648 | 3,630 | 1,606 (1). |

Dix mélanges d'eau et d'alcool ont été effectués de la même façon que l'expérience type que nous allons citer à titre d'exemple :

Sur un bon trébuchet, nous pesons une fiole sèche, bien bouchée :

Poids de la fiole bouchée = 23 gr. 890.

Introduisant ensuite la quantité approximative d'eau nécessaire pour avoir une quantité suffisante du liquide final, nous faisons une seconde pesée, à l'aide du même instrument.

Poids de la fiole bouchée + eau = 105 gr. 772.

Dans le cas présent nous voulons avoir un mélange contenant environ 20 % de $CH^3$ OH en poids : il suffit de tarer la fiole contenant l'eau sur une balance de

(1) Pour $CH^3$ OH, Perkin trouve $m_{25}$ = 1.640 ; et Schœnrock, $m_{25}$ = 1,624. La différence des nombres trouvés par ces auteurs, avec celui que nous avons déterminé est, comme on voit, assez appréciable. Cependant le soin tout particulier que nous avons mis à cette détermination, et la pureté du produit employé, nous fera conserver notre nombre dans les calculs ultérieurs.

Roberval, d'y introduire rapidement la quantité voulue d'alcool méthylique, et de peser une troisième fois au trébuchet :

$$\text{Fiole} + \text{eau} + \text{alcool} = 124 \text{ gr. } 52.$$

De ces trois pesées l'on tire :

$$CH^3\,OH\ \% = 18{,}63.$$

Nous avons opéré à l'aide du trébuchet, parce que l'erreur de 1 centigramme que nous pouvons faire sur une pesée, devient au maximum une erreur relative de 1/1000, négligeable dans nos expériences.

Après avoir agité, puis laissé reposer le mélange nous en prenons la densité :

$$d_4^{25} = 0{,}9670.$$

Deux séries de lectures sont faites, espacées de quelques heures, en ayant soin de remplacer le liquide ayant servi à la première opération ; la moyenne obtenue et corrigée,

$$\text{Rotation corrigée} = 4{,}583$$

est employée pour calculer la rotation moléculaire

$$m_{25} = 1{,}627$$

Tableau :

## MELANGES D'EAU ET D'ALCOOL METHYLIQUE

| $p$ (eau) | $p$ (alcool) | $d_4^{25}$ | Rot. corrig. | $m_{25}$ (eau) | $\Sigma$ (eau) | $m_{25}$ (alcool) | $\Sigma$ (alcool) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100, | 0, | 0,9971 | 4,815 | 1,000 | 0,00 | — | — |
| 94,79 | 5,21 | 0,9877 | 4,694 | 0,992 | — 0,00806 | 1,332 | — 0,2003 |
| 89,896 | 10,104 | 0,9800 | 4,691 | 1,005 | + 0,00497 | 1,676 | + 0,0342 |
| 81,37 | 18,63 | 0,9670 | 4,583 | 1,003 | + 0,00299 | 1,627 | + 0,0141 |
| 70,136 | 29,864 | 0,9496 | 4,459 | 1,008 | + 0,00793 | 1,637 | + 0,0201 |
| 61,596 | 38,404 | 0,9351 | 4.369 | 1,013 | + 0,0128 | 1,641 | + 0,0225 |
| 49,325 | 50,675 | 0,9119 | 4,198 | 1,012 | + 0,0118 | 1,625 | + 0,0129 |
| 38,278 | 61,722 | 0,8883 | 4,043 | 1,016 | + 0,0157 | 1,621 | + 0,0104 |
| 31,614 | 68,386 | 0,8733 | 3,950 | 1,018 | + 0,0176 | 1,621 | + 0,0104 |
| 21,837 | 78,163 | 0,8495 | 3,799 | 1,047 | + 0,0448 | 1,617 | + 0,0080 |
| 12,394 | 87,606 | 0,8250 | 3,657 | 1,028 | + 0,0272 | 1,615 | + 0,0068 |
| 0,00 | 100, | 0,7891 | 3,430 | — | — | 1,604 | + 0,0000 |

### Mélanges d'eau et d'alcool éthylique

L'alcool employé est de l'alcool absolu de Henri Delarue à Illies (Nord).

Comme vérifications, nous avons pris sa densité à 15°6 par rapport à celle de l'eau de même température, pour nous trouver dans les mêmes conditions que Mendeleiew dont la densité ne comprend pas les corrections de pesées. Nous trouvons

sans correction de pesées $d = 0{,}7939$

avec — — $d = 0{,}7941$

Mendeleiew trouve

$$d = 0{,}7939$$

Nous avons donc utilisé l'alcool directement, et nous avons fait les trois détermination suivantes à 25°.

| $d^4_{25}$ | Rot. brute | Rot. corr. | Rot. mol. |
|---|---|---|---|
| 0,7853 | 4,306 | 4,091 | 2,766 |
| | 4,312 | | |
| 0,7854 | 4,316 | 4,098 | 2,770 |
| Moyennes: 0,78535 | 4,311 | 4,095 | (1) 2,768 |

Le dosage des mélanges a été fait comme pour l'alcool méthylique ; les résultats cont consignés dans le tableau suivant :

---

(1) Citons le nombre de Perkin $m_{16,5} = 2{,}780$ et celui du Schœnrock $m_{23,8} = 2{,}725$. Shœnrock monographie p. 818.

Nous désignons par monographie de Shœnrock : Graham-Otto Lehrbuch der Chemie, premier volume, troisième partie (1898).

## MELANGES D'EAU ET D'ALCOOL ETHYLIQUE

| $p$ (eau) | $p$ (alcool) | $d_4^{25}$ | Rot. corrig. | $m_{25}$ eau) | $\Sigma$ (eau) | $m_{25}$ (alcool) | $\Sigma$ (alcool) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 0,00 | 0,9971 | 4,815 | 1,000 | 0,00 | — | — |
| 92,458 | 7,542 | 0,9840 | 4,796 | 1,006 | 0,00596 | 2,973 | 0,0689 |
| 85,06 | 14,94 | 0,9735 | 4,762 | 1,004 | 0,0031 | 2,828 | 0,0219 |
| 79,57 | 20,43 | 0,9659 | 4,740 | 1,003 | 0,0029 | 2,796 | 0,0107 |
| 69,96 | 30,04 | 0,9507 | 4,729 | 1,012 | 0,0118 | 2,839 | 0,0257 |
| 58,41 | 41,59 | 0,9273 | 4,659 | 1,016 | 0,0157 | 2,824 | 0,0205 |
| 49,67 | 50,33 | 0,9092 | 4,597 | 1,018 | 0,0176 | 2,810 | 0,0156 |
| 37,24 | 62,76 | 0,8807 | 4,477 | 1,012 | 0,0118 | 2,783 | 0,0061 |
| 30,46 | 69,54 | 0,8648 | 4,432 | 1,024 | 0,0234 | 2,793 | 0,0096 |
| 20,50 | 79,50 | 0,8390 | 4,332 | 1,035 | 0,0338 | 2,789 | 0,0082 |
| 11,02 | 88,98 | 0,8167 | 4,256 | 1,085 | 0,0783 | 2,793 | 0,0096 |
| 0,00 | 100,00 | 0,78535 | 4,095 | — | — | 2,768 | 0,0000 |

Dans l'établissement de ces tableaux, et de ceux qui vont suivre, pour chaque mélange nous avons calculé la rotation moléculaire de chacun des composants, en prenant pour l'autre la rotation moléculaire déterminée par nous sur le corps pur. Nous avons ainsi trouvé des séries de $m_{2_5}$ pour l'eau et les alcools, et pour chaque rotation nous avons calculé l'erreur relative par rapport au $m_{2_5}$ du corps pur. La valeur de ces erreurs est consignée dans les colonnes $\Sigma$, en regard des nombres auxquels elles se rapportent ; nous posons

$$\Sigma = \frac{\text{trouvé} - \text{calculé}}{\text{trouvé}}$$

où nous entendons par calculé le $m_{2_5}$ du corps pris à l'état pur ; dans le cas particulier de l'eau, il est égal à l'unité par définition.

L'observation des tableaux nous fait voir d'abord qu'aux faibles concentrations, les $m_{2_5}$ peuvent facilement subir des erreurs appréciables et que, par conséquent, nous devrons éviter d'étudier les solutions à une concentration inférieure à 10 %, ou que tout au moins il y aura lieu de répéter davantage les expériences, lorsque nous serons obligé d'opérer dans ces limites.

Nous devons faire remarquer aussi que, plus le mélange contient de corps dont nous recherchons la rotation moléculaire, plus cette rotation se rapproche de celle que l'on trouve en opérant sur le corps pur. Il y aura donc intérêt à se servir dans les déterminations des rotations des corps dissous, de solutions aussi concentrées que possible.

Une autre remarque qui peut avoir une importance considérable au point de vue des conséquences à en tirer, est la suivante, à savoir que dans les mélanges d'eau et d'alcools méthylique et éthylique, et contraire-

ment à ce qui se passe dans des mélanges observés ultérieurement, les $m_{25}$ des deux corps constituants ont une tendance nette et régulière à augmenter en raison inverse de la concentration en composé dont on calcule la rotation moléculaire, en laissant l'autre constant. Cette marche est d'autant plus significative que dans les deux mélanges hydroalcooliques, elle se trouve non seulement dirigée dans le même sens, mais encore qu'elle progresse dans des proportions très voisines.

Pour le moment nous nous contentons de conclure qu'au point de vue électromagnétique l'eau se comporte vis-à-vis des alcools étudiés, de la même manière ; et après avoir discuté les résultats obtenus avec d'autres mélanges, nous chercherons à tirer une conclusion plus générale.

On sait, en effet, que l'eau, d'une part, les alcools éthylique et méthylique d'autre part sont associés à l'état de pureté, et qu'à l'état de mélanges hydroalcooliques, il se produit une désassociation mutuelle ; et en étudiant d'autres corps que nous savons ne pas jouir de la même propriété, nous cherchons à établir une relation qui pourrait exister entre la polarisation rotatoire magnétique et les associations moléculaires.

Nous avons étudié dans ce but trois mélanges de corps organiques :

Benzène et chlorure d'éthylène, qui ne sont associés ni l'un ni l'autre ;

Acétone et chloroforme, non associés également, mais pouvant se combiner en un corps l'acétone-chloroforme ;

Benzène et tétrachlorure de carbone, dont l'un n'est pas associé le benzène, et l'autre est associé ($C\,Cl^4$).

Nous allons indiquer les déterminations faites sur ces

différents corps isolés et mélangés, et nous verrons quelles conclusions l'on peut tirer de ces résultats.

### Benzène $C^6 H^6$

La polarisation rotatoire magnétique du benzène a été déterminée par Perkin.

$$m = 11{,}28 \text{ (1)}$$

et par Schœnrock qui nous donne

$$m = 11{,}23 \text{ (2)}$$

Le produit Kahlbaum a été essayé directement et a donné lieu aux mesures suivantes :

| $d_4^{25}$ | Rot. corrig. | $m_{25}$ |
|---|---|---|
| 0,8736 | 10,903 | 11,23 |

Nous avons donc employé ce corps sans le redistiller, pour effectuer nos mélanges.

### Chlorure d'éthylène $C^2 H^4 Cl^2$

Schœnrock a également étudié ce produit, il nous indique

$$m = 5{,}518 \text{ (3)}$$

Ayant étudié le produit Kahlbaum directement, nous avons jugé la concordance suffisante pour l'employer sans redistillation. Voici en effet le résultat de nos mesures :

| $d_4^{25}$ | Rot. corrigée | $m_{25}$ |
|---|---|---|
| 1,2492 | 6,058 | 5,537 |

---

(1) Perkin. — *Zeit. Physik. Ch.* 1896. T. XXI, p. 585.

(2) Schœnrock. — *Zeit. Physik. Ch.* 1893. T. XI, p. 758

(3) Schœnrock. — *Zeit. Physik. Ch.* 1893. T. XI, p. 760.

### Tétrachlorure de carbone C $Cl^4$

Thorpe a déterminé la densité de C $Cl^4$ à deux températures

à 12° $d = 1.5420$

à 46° $d = 1.6063$ (1)

D'où par interpolation, nous calculons la densité à 25°.

$$d_4^{25} = 1{,}5817$$

D'autre part, Perkin nous donne sa densité à 25 rapportée à l'eau à 25°

$$d_{25}^{25} = 1{,}58873 \text{ (2)}$$

d'où nous tirons

$$d_4^{25} = 1{,}5841$$

et sa rotation moléculaire a été aussi déterminée par le même auteur :

$$m_{25} = 6{,}582 \text{ (3)}$$

Le produit Kahlbaum a été lavé, séché sur Ca $Cl^2$ et redistillé ; il est passé à 76°, et nous donne

| $d_4^{25}$ | $m_{25}$ |
|---|---|
| 1,5840 | |
| 1,5837 | 6,599 |

### Chloroforme CH $Cl^3$

Nous avons redistillé le produit Kahlbaum ; il passe à 62°, sous la pression normale.

Sa rotation moléculaire déterminée par Perkin est

$$m = 5{,}559 \text{ (4)}$$

---

(1) Thorpe. — *Zeit. Physik. Ch.* 1894. T. XV, p. 91.

(2) Perkin. — *Chem. Soc. trans.* 1884. T. XLV, p. 533.

(3) Perkin. — *Chem. Soc. trans.* 1884. T. XLV, p. 533.

(4) Perkin. — *Chem. Soc. trans.* 1884. T. XLV, p. 530.

Nos mesures nous donnent

| $d_4^{25}$ | $m_{25}$ |
|---|---|
| 1,4783 | 5.568 |

### Acétone $CH^3\ CO\ CH^3$

Ce produit, de même provenance que les autres a été séché sur $Ca\ Cl^2$ et redistillé ; il passe entre 55°,5 et 56°.

La recherche de la rotation moléculaire de ce produit est développée à titre d'exemple au début de ce travail.

Il nous suffira de rappeler brièvement les déterminations exécutées

| $d_{25}^4$ | $m^{25}$ |
|---|---|
| 0,7856 | 3,473 |
| 0,7856 | 3,468 |
| Moyennes 0,7856 | 3,471 |

Citons le nombre de Perkin

$$m = 3{,}514\ (1)$$

et celui de Schœnrock

$$m = 3{,}481\ (2)$$

Avant de passer à l'étude des mélanges, il nous semble utile de faire remarquer la concordance de nos résultats avec ceux des auteurs, malgré la difficulté de ce genre d'expériences.

### Mélanges

Ces mélanges de corps organiques ont été effectués et dosés de la même manière que les mélanges hydro-alcooliques. Les calculs ont été dirigés de la même

(1) Perkin. — *Chem. Soc. trans.* 1884. T. XLV, p. 478.

(2) Schœnrock. — *Zeit. Physik. Ch.* 1893, T. XI, p. 768.

## MELANGES DE BENZÈNE ET DE CHLORURE D'ETHYLÈNE

| $p(C^6H^6Cl^2)$ | $p\ C^6H^6$ | $d_4^{25}$ | Rot. corrig. | $m_{25}\ (C^6H^6Cl^2)$ | $\lambda\ (C^6H^6Cl^2)$ | $m_{25}\ C^6H^6$ | $\lambda\ (C^6H^6)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 100,00 | 0,8736 | 10,903 | | | 11,23 | 0,000 |
| 13,63 | 86,37 | 0,9097 | 10,454 | 5,992 | 0,0759 | 11,25 | 0,0017 |
| 22,79 | 77,21 | 0,9361 | 10,118 | 5,848 | 0,0531 | 11,24 | 0,00089 |
| 32,13 | 67,87 | 0,9647 | 9,710 | 5,659 | 0,0220 | 11,17 | 0,0053 |
| 11,99 | 58,01 | 0,9971 | 9,268 | 5,581 | 0,0081 | 11,09 | 0,0126 |
| 50,77 | 19,23 | 1,0280 | 8,900 | 5,638 | 0,0179 | 11,07 | 0,0141 |
| 65,75 | 34,25 | 1,0858 | 8,118 | 5,561 | 0,0042 | 10,82 | 0,0378 |
| 73,69 | 26,31 | 1,1193 | 7,739 | 5,624 | 0,0154 | 10,78 | 0,0417 |
| 79,21 | 20,79 | 1,1141 | 7,389 | 5,568 | 0,0055 | 10,10 | 0,0798 |
| 88,10 | 11,90 | 1,1860 | 6,797 | 5,508 | 0,0052 | 9,328 | 0,2039 |
| 100,00 | 0,00 | 1,2492 | 6,058 | 5,537 | 0,000 | | |

## MÉLANGES DE BENZÈNE ET DE TETRACHLORURE DE CARBONE

| $p$ $C Cl^4$ | $p$ $C^6H^6$ | $d_4^{25}$ | Rot. corrig. | $m_{C^6H^6,CCl^4}$ | $\Sigma_{CCl^4}$ | $m_{C^6H^6,C^6H^6}$ | $\Sigma_{C^6H^6}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 100,00 | 0,8736 | 10,903 | | | 11,23 | 0,000 |
| 10,65 | 89,35 | 0,9172 | 10,689 | 8,357 | 0,210 | 11,31 | 0,00970 |
| 20,33 | 79,67 | 9,9609 | 10,399 | 7,340 | 0,109 | 11,31 | 0,00765 |
| 31,81 | 68,19 | 1,0186 | 9,967 | 7,115 | 0,0725 | 11,36 | 0,0111 |
| 40,68 | 59,32 | 1,0642 | 9,627 | 7,113 | 0,0761 | 11,43 | 0,0171 |
| 48,94 | 51,06 | 1,1188 | 9,319 | 7,091 | 0,0692 | 11,49 | 0,0226 |
| 57,27 | 42,73 | 1,1750 | 8,890 | 6,928 | 0,0171 | 11,48 | 0,0217 |
| 70,67 | 29,33 | 1,2785 | 8,127 | 6,771 | 0,0258 | 11,55 | 0,0277 |
| 81,97 | 18,03 | 1,3809 | 7,369 | 6,682 | 0,0121 | 11,51 | 0,0243 |
| 90,04 | 9,96 | 1,4651 | 6,795 | 6,691 | 0,0142 | 11,85 | 0,0523 |
| 100,00 | 0,00 | 1,58395 | 5,888 | 6,599 | 0,00 | — | — |

## MELANGES D'ACETONE ET DE CHLOROFORME

| $p$ $CH Cl^3$ | $p C^2 H^6 O$ | $d_4^{25}$ | Rot. corrig. | $m_{25}$ $CH Cl$ | $\Sigma$ $CH Cl^3$ | $m_{25}$ $C^2 H^6 O$ | $\Sigma$ $C^2 H^6 O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,00 | 100,00 | 0,7856 | 4,074 | — | — | 3,471 | 0,000 |
| 14,75 | 85,25 | 0,8436 | 4,195 | 5,149 | — 0,0813 | 3,436 | — 0,0101 |
| 21,41 | 78,59 | 0,8727 | 4,305 | 5,514 | — 0.00979 | 3,464 | — 0,00202 |
| 28,97 | 71,03 | 0,9086 | 4,339 | 5,194 | — 0,0720 | 3,398 | — 0,0214 |
| 41,18 | 58,82 | 0,9729 | 4,554 | 4,897 | — 0,0137 | 3,608 | + 0,0379 |
| 47,66 | 52,34 | 1,0113 | 4,692 | 5,567 | — 0,00017 | 5,470 | — 0,000288 |
| 59,23 | 40,77 | 1,0878 | 4,917 | 5,817 | + 0,0428 | 3,528 | + 0,0161 |
| 70,96 | 29,04 | 1,1783 | 5,147 | 5,556 | — 0,00216 | 3,456 | — 0,00434 |
| 77,47 | 22,53 | 1,2349 | 5,339 | 5,367 | — 0,0374 | 3,543 | + 0,0203 |
| 89,05 | 10,95 | 1,3498 | 5,632 | 5,576 | + 0,00143 | 3,586 | + 0,0320 |
| 100,00 | 0,00 | 1,4783 | 5,974 | 5,568 | 0,000 | — | — |

façon, et les tableaux qui s'y rapportent résument les résultats obtenus et disposés dans le même ordre.

Nous allons passer de suite à leur discussion.

Dans le cas d'un mélange du benzène et du tétrachlorure de carbone, nous voyons que la rotation moléculaire des deux composés suit une marche parallèle à celle que nous avons constatée pour les mélanges hydro-alcooliques, à ceci près que pour le tétrachlorure les écarts entre les valeurs extrêmes sont plus considérables.

En mélangeant le benzène au chlorure d'éthylène, on obtient des résultats tout différents. En effet si, dans le cas présent, les $m_{25}$ du $C^2 H^4 Cl^2$ augmentent dans les proportions habituelles en raison inverse de la concentration de ce composé, la rotation magnétique du benzène suit une marche inverse de celle que nous avons constatée dans le mélange précédent et les écarts entre les termes extrêmes de la série sont considérablement accrus.

Enfin le mélange d'acétone et de chloroforme est le seul parmi ceux que nous avons étudiés qui ne nous fournisse pas une gradation dans les valeurs des $m_{25}$ de ses composants ; et ces $m_{25}$ s'écartent en somme peu de ceux que nous avons déterminés sur les corps purs.

Ces constatations étant faites, signalons que Doléza-leck a récemment publié un mémoire (1) où il discute des déterminations de tensions de vapeur, exécutées précisément sur les mélanges des cinq corps organiques que nous avons étudiés. Il montre que ces composés se comportent au point de vue association moléculaire, ainsi que nous l'avons dit au début de cette étude.

(1) Dolezaleck. — *Zeit. Physik. Ch.* 1908. T. LXIV, p. 727 et suivantes.

Si donc nous comparons ses résultats aux nôtres, en tenant compte de notre étude sur les mélanges hydro-alcooliques, il nous semble logique de conclure que plus les corps sont associés à l'état libre, plus les $m_{25}$ trouvés pour les deux composants d'un mélange se rapprochent des $m_{25}$ trouvés à l'état pur, et augmentent en raison inverse des concentrations respectives.

Néanmoins il faudrait, pour arriver à une conclusion définitive, étudier d'autres mélanges, car dans l'étude de la polarisation rotatoire magnétique, au point de vue qui nous occupe, les différences observées sont de si faible importance qu'il y a lieu de craindre à la rigueur d'avoir à les attribuer en partie aux erreurs expérimentales.

D'ailleurs, comme cela se présente souvent en optique, l'influence réciproque des molécules simples et des molécules doubles ne semble pas exercer une action profonde sur ce genre de déterminations ; et il est bien difficile de la mettre en évidence. Les molécules simples, en passant à l'état de molécules doubles, ne mettent en œuvre que des valences secondaires ou supplémentaires, qui ne semblent jouer qu'un rôle insignifiant, par rapport aux valences vraies, sur la marche de la lumière.

Nous verrons d'ailleurs dans le dernier chapitre de ce travail quel est l'ordre de grandeur de l'influence sur la polarisation rotatoire magnétique des véritables changements de constitution.

Disons pour terminer la question des mélanges, que nous avons essayé en dirigeant les calculs suivant d'autres formules que celle où nous amène la loi additive de Verdet, de nous rendre compte si les différences trouvées n'étaient pas dues à ce que cette loi ne

serait qu'approchée ; nous avons été obligés de revenir à la façon habituelle de traduire les résultats, ayant trouvé souvent des divergences bien plus accentuées, dont la discussion nous éloignerait trop du cadre de ce travail.

CHAPITRE III

# ETUDE DE L'INFLUENCE
## du dissolvant sur la rotation moléculaire de divers électrolytes

---

Après notre étude sur les mélanges de liquides, nous avons songé à tenter un essai capable de déceler l'influence que pourraient exercer différents dissolvants sur la rotation moléculaire d'un même électrolyte.

Mais il était difficile de trouver des sels métalliques qui puissent se dissoudre dans divers milieux en quantité assez considérable, pour que nos expériences eussent une précision suffisante, et nous n'avons atteint qu'imparfaitement notre but en étudiant l'iodure de potassium en solution dans l'eau, l'alcool méthylique et le glycol ; ainsi que l'iodure de tétrapropylammonium dissous dans l'eau, l'alcool éthylique, l'acétonitrile et le nitrométhane.

Nous avons été guidés dans le choix de ces solutions par une étude réfractométrique de différents iodures

faite par Walden (1), au sein d'un grand nombre de dissolvants. Malheureusement, la nécessité pour nous d'opérer avec des concentrations considérables par rapport à celles qui suffisent au réfractomètre, ne nous a permis d'observer qu'un nombre trop restreint de solutions.

Nous allons étudier tout d'abord les corps employés isolément, puis nous en viendrons aux solutions qui sont l'objet de ce chapitre.

### Sels métalliques

Les iodures nous ont été fournis par la maison Kahlbaum ; nous les avons obtenus parfaitement secs, en les exposant, pendant quelques jours, très finement pulvérisés, sous une cloche à $H^2 SO^4$.

### Eau et alcools

L'eau, l'alcool méthylique et l'alcool éthylique utilisés ici sont des produits identiques à ceux qui nous ont déjà servi au cours de ce travail. Nous n'avons donc pas à rappeler ici les déterminations faites sur ces corps.

### Glycol $C^2 H^6 O^2$

La densité de glycol pur nous est donnée par deux auteurs.

Walden (2), qui a pris la densité dans les mêmes conditions que nous, nous donne :

$$d_4^{25} = 1{,}1099.$$

(1) *Zeit. Physik. Ch* 1906, T. LV, p. 698.
(2) *Zeit. Physik. Ch.* 1907, T. LIX, p. 394.

D'autre part Ramsay et Schields (1) nous citent les densités suivantes :

| | $d$ |
|---|---|
| 16°8 | 1,1180 |
| 46°1 | 1,0912 |

D'où en interpolant, nous calculons :

$$d_4^{25} = 1,1105.$$

Le glycol Kahlbaum employé directement a une densité :

$$d_4^{25} = 1,1097.$$

Comparant les densités des auteurs avec la nôtre, nous en concluons que nous sommes en présence d'un produit dont la purification deviendrait illusoire.

Nous avons donc pris sa rotation moléculaire :

Rotat. corr. = 4.534

$$m_{25} = 2,923.$$

**Acétonitrile.** $CH^3\,CN$

Walden donne comme densité de l'acétonitrile pur :

$$d_4^{25} = 0,7771\ (2).$$

Nous avons pris la densité du produit Kahlbaum, directement et nous trouvons :

$$d_4^{25} = 0,7773.$$

Pour la rotation moléculaire qui est déterminée ici pour la première fois :

Rotat. corr. = 3,813

$$m_{25} = 2,321$$

nous allons la vérifier au moyen de différences exécutées sur les nombres des auteurs.

---

(1) Zeit Physik. Ch. 1893, T. XII, p 468.

(2) Walden. — Zeit. Physik. Ch. 1907, T. LIX, p. 394.

Schœnrock nous donne les nombres suivants : (1)

| | $m^{25}$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C^2 H^5 COOH$ | 3,462 | p. 823 | $CH^3 COOC_2 H_5$ | 4,462 p. 857 |
| $CH^3 COOH$ | 2,525 | | $CH^3 COO CH^3$ | 3,362 |
| Diff. cor. à $CH^2$ | 0,937 | | D. (pour $CH^2$) | 1,100 |
| $C^2 H^5 NO^2$ | 2,837 | p. 843 | H COO $C^2 H^5$ | 3,564 p. 827 |
| $CH^3 NO^2$ | 1,858 | | H COO $CH^3$ | 2,459 |
| D. (pour $CH^2$) | 0,979 | | D. (pour $CH^2$) | 1,069 |

Ces différences nous montrent que l'écart entre les rotations moléculaires de deux homologues voisins est de 1,019 (moyenne des quatre D trouvés).

Nous allons comparer la rotation moléculaire de l'acétonitrile que nous avons trouvé, avec celle du propionitrile déterminée par Perkin (2).

| | |
|---|---|
| $C^2 H^5 CN$ | 3,331 |
| $CH^3 CN$ | 2,321 |
| D | 1,010 |

Cette différence très voisine de celles que nous avons citées nous confirme notre nombre.

**Nitrométhane.** $CH^3 NO^2$

Walden donne comme densité du nitrométhane pur :

$$d_4^{25} = 1{,}1302 \text{ (3)}$$

Le produit Kahlbaum employé directement nous fournit :

$$d_4^{25} = 1{,}1285.$$

(1) Schœnrock. — Monographie aux pages indiquées.
(2) Zeit Physik. Ch., 1896, T. XXI, p. 598.
(3) Walden. — Zeit Physik. Ch., 1907, T. LIX, p. 394.

D'autre part Schœnrock a déjà déterminé sa rotation moléculaire (1)

$$m_{10} = 1{,}858.$$

Or nous trouvons

$$\text{Rot. corrig.} = 2{,}967$$
$$m_{25} = 1{,}850,$$

ce qui nous autorise à considérer notre produit comme pur.

### Solutions

Les solutions d'iodures que nous avons étudiées ont été effectuées de la manière suivante :

Une fiole bien sèche est pesée au trébuchet, avec le bouchon qui la ferme. Nous y introduisons une quantité d'iodure déterminée par deux pesées successives à la balance de précision, d'un vase à tarer contenant le sel, puis vide. Nous ajoutons ensuite dans la fiole la quantité de dissolvant nécessaire pour dissoudre le sel, puis nous pesons une seconde fois la fiole bouchée au trébuchet. Nous avons ainsi les éléments suffisants pour obtenir la concentration de la solution.

Nous pesons le sel à la balance de précision pour éviter l'erreur du trébuchet, qui aurait ici une influence sensible, étant donnée la faible masse soumise à la pesée.

Nous prenons la densité des solutions avec le soin habituel ; nous avons obtenu les résultats qui sont consignés dans le tableau suivant :

(1) Schœnrock. — Monogr., p. 843.

### Solution d'iodure de potassium

| | KI % | $d_4^{25}$ | angle corrigé | $m$ |
|---|---|---|---|---|
| Dans l'eau ($m_{25} = 1$) | 9,164 | 1,0673 | 5,677 | 19,35 |
| | 9,249 | 1,0677 | 5,679 | 19,62 |
| | 14,60 | 1,1137 | 6,238 | 19,53 |
| Dans $CH^3OH$ ($m_{25} = 1,604$) | 8,923 | 0,8552 | 4,179 | 20,20 |
| | 9,022 | 0,8564 | 4,189 | 19,97 |
| | 9,022 | 0,8564 | 4,161 | 19,13 |
| Dans le glycol ($m_{25} = 2,92$) : | 8,846 | 1,1804 | 5,446 | 19,20 |

### Solutions d'iodure de tétrapropyplammonium

| | sel % | $d_4^{25}$ | angle lu corrigé | $m_{25}$ |
|---|---|---|---|---|
| Dans l'eau : | 13,03 | 1,0246 | 5,485 | 32,24 |
| Dans $C^2H^5OH$ : | 12,84 | 0,8284 | 4,722 | 32,60 |
| Dans l'acétonitrile | 13,07 | 0,8221 | 4,503 | 33,51 |
| | 13,35 | 0,8225 | 4,579 | 35,61 |
| Dans le nitrométhane : | 12,55 | 1,1469 | 4,011 | 34,87 |

De cette étude sur l'influence que pourraient exercer différents dissolvants sur la polarisation rotatoire magnétique d'un même électrolyte nous pouvons conclure à une action nulle, ou en tous cas très faible.

Nous voyons, en effet, dans le tableau précédent que le $m_{25}$ de l'iodure de potassium reste bien constant, quant à l'iodure de tétrapropylammonium, les écarts sont en somme petits, et étant donnée la grande différence de nature des dissolvants employés pour chacun des électrolytes, il semble que l'on peut utiliser l'un ou l'autre de ces liquides pour l'étude de la rotation magnétique des corps dissous (1).

(1) Pour KI et quelques autres corps, voir Schœnrock, monogr., p. 99.

Cette remarque pourrait avoir un certain intérêt dans le cas où l'on rechercherait le $m_{25}$ de corps peu solubles dans l'eau, et que l'on pourrait étudier à une concentration plus considérable au sein de liquides organiques appropriés.

## SELS DE ZINC

L'étude des sels de zinc ne rentre pas à proprement parler dans ce chapitre. Nous avions en effet l'intention de rechercher les modules de quelques métaux Zn, Ag, Hg, etc., en assez petit nombre cependant, qui n'ont pas été déterminés par Perkin. C'est pourquoi dans le début de nos expériences nous avions étudié le zinc. Puis des retards dans l'arrivée des produits nécessaires, nous ont fait remettre à plus tard cette étude, et entraînés vers d'autres sujets nous avons abandonné notre projet; ce qui nous a cependant permis de déterminer le module du zinc.

Nous avons fait nos déterminations sur le chlorure et le nitrate de zinc en solution dans l'eau.

Les sels, fournis par la maison Kahlbaum, étant donnée leur avidité pour l'eau, n'ont pas subi le dosage habituel. Mais nous avons pu nous rendre compte par divers essais qualitatifs de la pureté de ces sels ; seul le chlorure contenait des traces de ZnO, qui se précipitait de la solution, qu'on obtenait limpide par décantation.

Nous avons dosé nos solutions par électrolyse en présence d'oxalate d'ammoniaque, le métal étant précipité sur un cylindre en toile de platine préalablement recouvert de cuivre pur, par électrolyse.

Qu'il nous soit permis de remercier ici M. Nicolas, dont les bienveillants conseils et l'expérience consommée nous ont permis de réussir ce dosage délicat.

### Nitrate de zinc

Le nitrate de zinc étant très soluble, nous avons pu opérer dans les meilleures conditions possibles, pour l'étude d'une solution, que nous avons obtenue à 40 % environ, sans que sa transparence ait à en souffrir.

Le dosage électrolytique nous a fourni les résultats suivants :

0 gr. 6192 de la sol. de $Zn(NO^3)^2$ donnent un dépôt de zinc de 0,0849.
0 gr. 6061 — — — — 0,0826.

D'où nous calculons :

$$Zn\ (NO^3)^2\ \% = 39{,}76.$$

La densité a été prise à 20°

$$d_4^{20} = 1{,}4359.$$

Les lectures faites à la même température avec un courant de $6^a{,}5$ nous donnent une moyenne corrigée de

$$\alpha = 3{,}162.$$

Effectuant les calculs nous trouvons

$$m_{20} = 2{,}691.$$

### Chlorure de zinc

Ce sel plus soluble encore que le nitrate, a pu être obtenu en solution à 50 % environ. Le liquide qui contient des traces de ZnO est louche, mais après un repos de quelques heures, l'oxyde précipité est séparé par décantation, et la solution est parfaitement limpide.

Dosage électrolytique :

0 gr. 4584 de la sol. de $ZnCl^2$ donnent un dépôt de zinc de 0,1162.
0 gr. 4808 — — — — 0,1218.

D'où on calcule

$$ZnCl^2\ \% = 52{,}85.$$

La densité a été prise à 20°

$$d_4^{20} = 1{,}5962.$$

La rotation pour 6ª,5 est de

$$5°{,}740.$$

En effectuant les calculs nous trouvons

$$m_{20} = 9{,}820.$$

Dans l'étude de l'appareil, nous avons constaté la parfaite concordance des résultats obtenus avec le courant de 6ª,5 et ceux fournis par 10ª.

D'ailleurs la différence $Cl - NO^3$ déjà déterminée par Schœnrock (1)

$$Cl - NO^3 = 3{,}67$$

va nous permettre de vérifier nos résultats, puisque nous pouvons déterminer cette même différence, sur le chlorure et le nitrate de zinc ; nous trouvons

$$Cl - NO^3 = 3{,}565.$$

Pour calculer le module de zinc, nous retranchons des nombres trouvés pour $Zn(NO^3)^2$ et $ZnCl^2$, les modules de $(NO^3)^2$ et de $Cl^2$ déterminées par Schœnrock :

$$Cl = 4{,}00$$
$$(NO^3) = 0{,}33\ (2).$$

Avec $(NO^3)^2$ Zn, nous avons

$$Zn = 2{,}691 - 0{,}66 = 2{,}031$$

(1) Schœnrock. — *Monogr.*, p. 863.
(2) Schœnrock. — *Monogr.*, p. 806.

Avec $Zn\ Cl^2$

$$Zn = 9{,}820 - 8{,}00 = 1{,}820.$$

Prenant la moyenne de nos deux déterminations, nous trouvons pour le module de zinc

$$Zn = 1{,}925.$$

CHAPITRE IV

# L'EXISTENCE
## de certains pseudo-acides est confirmée par la polarisation rotatoire magnétique

Les changements de constitution des pseudo-acides ont été démontrés par plusieurs méthodes physico-chimiques, notamment par l'étude des conductibilités et de la réfraction moléculaire.

Il était donc naturel de nous rendre compte si ces transpositions dans la molécule avaient une influence sur la polarisation rotatoire magnétique de ces mêmes corps.

Nous avons étudié dans ce but la rotation moléculaire du cyanacétate de méthyle et de son sel de soude au sein de l'alcool méthylique, ainsi que l'éther acétylacétique et son sel de soude au sein de l'alcool éthylique ; et nous avons constaté une différence anormale entre ces corps et leurs sels, qui ne peut être attribuée qu'à un changement de constitution de la molécule, au moment du passage de l'acide à l'état de sel.

Une première méthode s'offrait à nous pour arriver à ce résultat : elle consiste à faire la somme des groupements contenus dans la molécule considérée tirés de différences exécutées sur des corps de même nature et à comparer les résultats obtenus ; cette méthode qui donne des résultats satisfaisants quand il s'agit de substances relativement simples, devenait fort incertaine dans le cas qui nous occupe.

Nous avons employé un procédé tout différent, infiniment moins rapide à réaliser, mais qui a à son avantage une certitude bien plus grande (méthode différentielle).

Prenons comme exemple l'expérience faite sur le cyanacétate de méthyle.

Connaissant la rotation moléculaire de $CH^3$ OH, nous préparons du méthylalcoolate de sodium, dont nous prenons la rotation moléculaire en solution dans l'alcool méthylique.

Faisant la différence des deux rotations trouvées, nous obtenons un nombre $a$ qui représente la rotation de H — Na, dans un milieu déterminé et en l'absence de tout changement de structure.

Prenant d'autre part la rotation moléculaire du cyanacétate de méthyle dissous dans $CH^3$ OH, ainsi que celle du cyanacétate de méthyle sodé au sein du même dissolvant, et faisant la différence des deux $m_{25}$ obtenus. nous trouvons un nombre $b$ représentant la rotation H — Na qui doit, s'il n'est survenu rien d'anormal dans la molécule, être sensiblement égal au nombre $a$ précédemment trouvé.

Or entre ces nombres $a$ et $b$, il existe une différence d'un ordre infiniment supérieur à nos erreurs d'expériences, ce qui nous prouve que l'étude de la polarisa-

tion rotatoire magnétique est susceptible de révéler certains changements de constitution et de déceler en conséquence la nature pseudo-acide de nos substances.

Nous allons exposer successivement la préparation et les déterminations effectuées, sur les différents composés qui nous ont été nécessaires, et nous en tirerons les conclusions qu'elles comportent.

## Alcools

L'alcool méthylique et l'alcool éthylique qui nous ont servi de dissolvants ont été étudiés précédemment ; il n'y a donc pas à y revenir. Disons seulement qu'ils ont été l'objet des mêmes purifications, et qu'ils sont identiques aux produits employés au début de notre travail.

**Cyanacétate de méthyle.** $CN\ CH^2\ CO\ O\ CH^3$

Ce produit provenant de la maison Kahlbaum, a été soumis à deux distillations successives dans le vide ; lors de la seconde opération il passe à 105° sous une pression de $8^{mm}$ de mercure.

Nous avons effectué trois séries de lectures sur ce corps à l'état pur :

| | $d_4^{25}$ | lect. corr. | $m_{25}$ |
|---|---|---|---|
| | 1,1067 | 4,206 | |
| | 1,1067 | 4,208 | 4,339 |
| | 1,1067 | 4,200 | |
| Moyennes : | 1,1067 | 4,205 | |

Nous avons ensuite étudié deux solutions de cyanacétate de méthyle dans $CH^3\ OH$. Les poids des liquides pesés dépassant 30 grammes, nous nous sommes servi

pour effectuer les pesées du trébuchet suffisant dans ce cas :

| Cyanc. % gr. d. sol. | $d_4^{25}$ | Rot. corr. | $m_{25}$ |
|---|---|---|---|
| 30,85 | 0,8687 | 3,632 | 4,339 |
| 47,42 | 0,9188 | 3,782 | 4,404 |

Moyenne : 4.371

Nous constatons ici une petite exaltation du $m_{25}$ pris pour un corps dissous dans l'alcool par rapport au $m_{25}$ du corps pur, ce qui est normal.

**Cyanacétate d'éthyle.** CN $CH^2$ $COOC^2$ $H^5$

Provient aussi de chez Kahlbaum, il a été redistillé dans le vide.

Il a été étudié à 6ª,5 et à 20°.

| $d_{20}^4$ | angle corr. | $m_{20}$ |
|---|---|---|
| 1,0625 | 2,787 | 5,265 |

Si nous faisons la différence des rotations moléculaires du cyanacétate d'éthyle et du cyanacétate de méthyle, nous trouvons pour $CH^2$ la valeur normale

$$CH^2 = 0{,}926.$$

**Cyanacétate d'isobutyle.** CN $CH^2$ CO O $C^4$ $H^9$

Ce corps provient de la Société des Produits chimiques de Fontaine-sur-Saône; redistillé dans le vide il passe à 115° sous 8$^{mm}$ de mercure.

Ce produit, ainsi que le précédent, ne nous a pas servi pour notre étude des pseudo-acides. Ils ont été placés pour ordre dans ce chapitre.

Il a donné lieu aux déterminations suivantes :

| $d_4^{25}$ | angle corr. | $m_{25}$ |
|---|---|---|
| 0,9920 | 2,912 | 7,354 |

Effectuant la différence moléculaire avec le cyanacétate d'éthyle, nous trouvons, pour $CH^2$ une valeur normale :

$$CH^2 = 1{,}044.$$

**Ether acétylacétique.** $CH^3\,CO\,CH^2\,COOC^2\,H^5$

Ce corps nous a été fourni par le Laboratoire de Chimie organique de l'Institut chimique, et nous l'avons redistillé dans le vide.

Nous l'avons d'abord étudié au polarimètre à l'état pur :

| $d_4^{25}$ | angle corr. | $m_{25}$ |
|---|---|---|
| 1,0227 | 4,435 | 6,504 (1). |

Nous en avons ensuite fait des solutions dans $C^2H^5\,OH$, en procédant comme nous l'avons expliqué pour le cyanacétate de méthyle, à deux concentrations différentes :

| Ether % gr. mél. | $d_4^{25}$ | angle corr. | $m_{25}$ |
|---|---|---|---|
| 19,67 | 0,8235 | 4,153 | 6,545 |
| 49,37 | 0,8876 | 4,274 | 6,615 |
| | | Moyenne : | 6,580 |

**Méthyl alcoolate de sodium.** $CH^3\,O\,Na$

Nous avons préparé des solutions de méthylalcoolate de sodium en introduisant dans un ballon contenant $CH^3\,OH$ des fragments de sodium, que nous laissions se dissoudre complètement en évitant l'échauffement du liquide. Nous prenions la quantité approximative de

(1) Perkin nous donne pour ce corps : $m_{16} = 6{,}501$. Monogr. Schœnrock, p. 851.

Na, pour avoir une solution à 20 % environ d'alcoolate.

Le dosage se faisait en pesant un certain poids de la solution refroidie complètement et agitée, à la balance de précision, puis titrant le métal, après addition d'eau, au moyen de $H^2SO^4$ $\frac{Mol}{8}$, en présence de phénolphtaléine.

L'expérience a été répétée trois fois; nous consignons les résultats dans le tableau suivant :

| Alcoolate % de sol. | $d_4^{25}$ | angle corr. | $m_{25}$ |
|---|---|---|---|
| 20,995 | 0,9218 | 3,991 | 2,647 |
| 20,519 | 0,9206 | 3,983 | 2,634 |
| 16,495 | 0,8969 | 3,918 | 2,778 |
| | | Moyenne : | 2,683 |

**Ethyl alcoolate de Sodium.** $CH^3\ CH^2\ O\ Na$

Nous avons préparé l'éthyl alcoolate de sodium de la même façon que son homologue inférieur, en substituant l'alcool éthylique à l'alcool méthylique, et le dosage du sodium, a été effectué de la même manière.

Quatre expériences ont été faites à des jours différents :

| Ethyl alc. % d. sol. | $d_4^{25}$ | angl. corr. | $m_{25}$ |
|---|---|---|---|
| 10,11 | 0,8336 | 4,367 | 4,316 |
| 11,49 | 0,8401 | 4,407 | 4,331 |
| 12,05 | 0,8416 | 4,439 | 4,537 |
| 15.95 | 0,8573 | 4,538 | 4,510 |
| | | Moyenne | 4,421 |

Remarquons que dans ce cas le $m_{25}$ semble avoir une tendance à augmenter en même temps que la concentration contrairement à ce qui se passe d'une façon générale.

**Cyanacétate de méthyle sodé.** $CN - CH = C\begin{matrix}ONa \\ -O\,CH^3\end{matrix}$

Nous faisions la solution dans l'alcool méthylique du cyanacétate de méthyle sodé, de la façon suivante, qui permettait d'effectuer le dosage du sel en même temps qu'on le préparait.

Dans une fiole à fond plat, nous introduisions de l'alcool méthylique, puis un morceau de sodium, nous obtenions ainsi de l'alcoolate de sodium. Nous en prélevions quelques gouttes dans un vase à tarer pour le titrage, soit :

Vase à tarer vide + 8,1810 = T
Vase à tarer + alcoolate + 6,4290 = T
Alcoolate prélevé = 1,7520

Le titrage fait sur un seul essai, pour que la solution n'ait pas le temps de s'altérer nous indiquait que le Na contenu dans 1,7520 de solution d'alcoolate était saturé par $16^{cc}6\,H^2SO^4\frac{mol}{8}$. D'où le % d'alcoolate dans la solution :

alcoolate % = $p$.

D'autre part connaissant le poids du ballon vide, et pesant le ballon avec l'alcoolate, après le prélèvement précédent :

Ballon vide = 30,615
+ alcoolate = 61,220
alcoolate = 30,605

Connaissant le % en Na de ces 30,605 gr. d'alcoolate nous calculons la quantité théorique de cyanacétate de méthyle que nous devons introduire dans le ballon pour le transformer intégralement en cyanacétate de méthyle sodé soit dans le cas présent.

Cyanacétate = 7,223.

Nous pesons 7,223 gr. de cyanacétate dans un petit cristallisoir, nous les introduisons dans le ballon, rinçons plusieurs fois avec $CH^3OH$, que nous ajoutons au mélange ; enfin nous prenons le poids du ballon contenant le tout, d'où nous tirons le poids de solution totale :

Poids total = 60,815.

Dans ces 60,815 gr. de solution, nous avons un poids de cyanacétate sodé que nous calculons d'après le poids de cyanacétate introduit.

La solution est terminée en même temps que dosée.

Cyanacétate sodé % = 14,51.

Comme vérification, nous évaporons au moyen d'une trompe à vide dans un rectificateur un certain poids de solution ; pesant le sel cristallisé nous avons d'une autre manière le %, qui dans le cas présent s'est toujours trouvé voisin du % calculé directement :

Rectificateur vide + 14,7870 = T
+ solution + 4,6870 = T
+ sel évaporé + 10,1000 = T.

D'où

Cyanacétate % = 14,05.

Nous prenions pour les calculs la moyenne de ces deux dosages.

Nous avons fait quatre essais pour le cyanacétate de méthyle sodé, que nous résumons dans ce tableau :

| Cyanac. sodé % | $d_4^{25}$ | Angle corr. | $m_{25}$ |
|---|---|---|---|
| 14,28 | 0,8594 | 3,819 | 6,983 |
| 22,445 | 0,8994 | 4,139 | 7,632 |
| 27,96 | 0,9274 | 4,274 | 7,357 |
| 29,26 | 0,9364 | 4,319 | 7,278 |
| Moyenne | | | 7,312 |

D'après les nombres sur lesquels est effectuée la

moyenne, nous voyons que le nombre représentant la rotation moléculaire du cyanatétate de méthyle sodé est exact au 1/10e près. Nous verrons plus loin l'importance de cette remarque.

La solution de cyanacétate de méthyle sodé, d'incolore devient très rapidement jaune, couleur qui fonce avec le temps ; il y a probablement décomposition d'une infime partie du produit due peut-être aux traces d'eau qui peuvent s'introduire pendant la manipulation, ce qui expliquerait la divergence des résultats. La faible coloration de la solution, qui s'accentue notablement dans le tube polarimétrique est aussi une cause d'incertitude ; les lectures sont en effet moins bonnes qu'avec les corps incolores.

Nous avions pensé à titrer directement le cyanacétate de méthyle sodé, mais la saponification de l'éther par la soude provenant de l'hydrolyse rend le dosage impossible.

**Ether acétylacétique sodé**

$CH^3\ C\ (O\ Na) = CH\ CO\ OC^2\ H^5$

Nous préparons d'abord l'éthylalcoolate de sodium, que nous dosons au sein de sa solution éthylique.

Connaissant le poids de solution, nous ajoutons la quantité théoriquement nécessaire d'éther acétylacétique pour s'emparer du sodium de l'alcoolate ; notre solution définitive est préparée, et nous pouvons en calculer la teneur en éther acétylacétique sodé de la même façon que nous avons fait pour le cyanacétate de méthyle sodé.

Remarquons ici que le dosage par évaporation dans le vide ne réussit point ; nous obtenons un résidu visqueux, qui retient de l'alcool.

La solution est moins fortement colorée en jaune que celle de cyanacétate, ce qui expliquerait la plus grande concordance de nos résultats.

Nous avons fait trois expériences que nous résumons ici.

| Ether sodé % | $d_4^{25}$ | angle lu | $m\lambda_{25}$ |
|---|---|---|---|
| 14,82 | 0.8351 | 4,492 | 11,25 |
| 16,43 | 0,8406 | 4,530 | 11,05 |
| 19,45 | 0,8509 | 4,658 | 11,55 |
| | | | Moyenne : 11,28 |

### Interprétation des résultats

Remarquons tout d'abord que le $m_{25}$ du cyanacétate de méthyle dissous dans $CH^3$ OH, d'une part ; et le $m_{25}$ de l'éther acétylacétique dissous dans $C^2H^5$ OH, d'autre part, ne sont pas sensiblement altérés, par rapport aux $m_{25}$ correspondants déterminés sur les éthers purs. Nous en concluons que le fait de dissoudre ces corps dans les alcools n'altère pas leur constitution.

Les alcoolates ayant évidemment même structure que les alcools correspondants, les différences $\Delta_1$, entre la rotation moléculaire de l'alcoolate et celle de l'alcool correspondant représentent Na — H.

Pour le méthyl alcoolate on a :

$$\Delta_1 = 2,683 - 1,605 = 1,08.$$

Pour l'éthylalcoolate :

$$\Delta_1 = 4,421 - 2,768 = 1,65.$$

Telles sont les valeurs normales de Na — H. Si les éthers passant à l'état de sels de sodium ne subissent pas de transpositions, les différences $\Delta_2$ entre les $m_{25}$ de ces éthers, et les $m_{25}$ de leurs sels de soude, représentant

également Na — H, devront se trouver égales ou au moins voisines des valeurs $\Delta_1$ précédemment trouvées.

Effectuons ces différences ; nous trouvons :

Pour le cyanacétate de méthyle et son sel,

$$\Delta_2 = 7{,}312 - 4{,}371 = 2{,}94.$$

Pour l'éther acétylacétique et son sel :

$$\Delta_2 = 11{,}28 - 6{,}580 = 4{,}70.$$

Ces différences $\Delta_2$ qui dépassent notablement les valeurs $\Delta_1$ précédemment trouvées ne peuvent s'expliquer que par un changement de constitution survenu dans la molécule au moment du passage de l'éther à l'état de sel.

On sait que dans ces conditions nos pseudo-acides quittent la forme cétonique pour prendre la forme énolique.

MM. A. Haller et P. Th. Muller ont publié en effet un travail (1) relatif à l'influence des changements de constitution sur la réfraction moléculaire, où en étudiant à ce point de vue le cyanacétate d'éthyle et son sel de soude, ils sont arrivés aux mêmes conclusions. Nous renvoyons à leur mémoire pour l'étude de la constitution de l'éther cyanacétique sodé. Nous devons naturellement signaler aussi le travail de MM. P.-Th. Muller et Ed. Bauer sur une méthode optique différentielle de diagnose des pseudo-acides (2).

Nous sommes heureux de confirmer les conclusions de ces auteurs, tout en découvrant, par l'étude de la polarisation rotatoire magnétique une nouvelle méthode de diagnose des pseudo-acides.

---

(1) Ann. Chim. Phys., 1908, t. XV, p. 289.

(2) J. de Chim. Ph. 1903, T. I, p. 203.

# CONCLUSIONS

Il nous est assez difficile d'indiquer exactement avec quelle approximation sont obtenues nos rotations moléculaires ; la raison en est toute naturelle, puisque nous considérons comme fixe et d'environ 1/200 l'erreur de lecture qui, entrant dans nos calculs, se trouve diversement influencée par le poids moléculaire du corps considéré qui entre également en facteur.

Cependant, si nous comparons nos résultats entre eux et avec ceux des auteurs, nous arrivons à la conclusion suivante, à savoir que nous pouvons affirmer comme exact le troisième chiffre caractéristique de la rotation moléculaire trouvée pour les corps purs.

Quant à la rotation des corps dissous ou pris à l'état de mélanges, nous pouvons certifier nos nombres à une ou deux unités près de la seconde décimale ; attribuant à des actions réciproques encore incertaines les légères différences remarquées.

Les mélanges de corps liquides nous ont fourni des résultats qui pourraient s'expliquer par une certaine dissociation des molécules constituantes, cependant nous n'osons pas être trop affirmatifs, étant données les

faibles différences remarquées, différences dont la petite valeur était d'ailleurs prévue ; les associations n'amenant qu'un échange de valences insignifiant par rapport aux changements de constitution vrais, comme c'est le cas pour les pseudo-acides.

Nous avons, de plus, remarqué une influence très légère ou nulle, suivant que l'on prend la rotation moléculaire d'un électrolyte au sein de l'un ou l'autre dissolvant, et notamment l'eau et les liquides organiques employés comme dissolvants agissent de la même façon.

Enfin, par l'étude des rotations moléculaires du cyanacétate de méthyle d'une part, et de son sel de sodium ; de l'éther acétylacétique d'autre part, et de son sel de sodium, nous avons démontré que le phénomène de la polarisation rotatoire magnétique est considérablement influencé par un changement de constitution survenant dans une molécule, et nous avons découvert une intéressante méthode de diagnose des pseudo-acides.

Vu et approuvé :
Nancy, le 15 mai 1910.
Le Doyen :
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 15 mai 1910.
Le Recteur de l'Académie,
Ch. ADAM,
*Correspondant de l'Institut*

## DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

---

# L'ALUMINOTHERMIE

---

Vu et approuvé :
Nancy, le 15 mai 1910.
Le Doyen :
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 15 mai 1910.
Le Recteur de l'Académie,
Ch. ADAM,
*Correspondant de l'Institut.*